

TEKNILLINEN KORKEAKOULU  
Sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto  
MIKES TKK Mittaustekniikka

**Kimmo Ruokolainen**

# **Laitteisto materiaalien spektriseen ikäännyttämiseen ultraviolettisäteilyllä**

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytetyönä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin tutkintoa varten.

Espoo, Joulukuu 11, 2006

|               |                         |
|---------------|-------------------------|
| Työn valvoja: | Professori Erkki Ikonen |
| Työn ohjaaja: | Dosentti Petri Kärhä    |

# TEKNILLINEN KORKEAKOULU DIPLOMITYÖN TIIVISTELMÄ

|  |  |                |    |
|--|--|----------------|----|
| <b>Tekijä:</b>   | Ruokolainen Kimmo  |                |    |
| <b>Työn nimi:</b>  | Laitteisto materiaalien spektriseen ikäännyttämiseen ultraviolettisäteilyllä |                |    |
| <b>Päivämäärä:</b>   | 11.12.2006   | <b>Sivuja:</b> | 41 |
| <b>Osasto:</b>   | Sähkö- ja tietoliikennetekniikka   |                |    |
| <b>Professori:</b>   | S-108 Mittaustekniikka   |                |    |
| <b>Työn valvoja:</b>   | Prof. Erkki Ikonen   |                |    |
| <b>Työn ohjaaja:</b>   | Dos. Petri Kärhä   |                |    |
| <p>Tässä työssä on rakennettu spektrografinen laitteisto, joka mahdollistaa materiaalin aktivaatiospektrin tutkimisen. Laitteisto koostuu valonlähteestä, spektrografista, UV-mittarista, lämpömittarista ja jäähdytysyksiköstä.</p> <p>Spektrografissa käytetään aberraatiokorjattua koveraa hilaa, jonka ulostulospektrin polttotaso muodostaa 1,5 cm korkean ja 20 cm pitkän suorakaiteen. Ulostulospektri muodostuu aallonpituuksista 250 nm - 500 nm. Valonlähteenä käytetään 1 kW ksenonlamppua, jonka spektri UV-alueella on lähellä auringon spektriä.</p> <p>UV-detektori koostuu pii-fotodiodista, PTFE-levydiffuuserista, UV-suodattimesta ja virta-jännitemuuntimesta. Detektorilla mitataan spektrografista ulostulevan UV-säteilyn irradianssia, mikä mahdollistaa ksenonlampun vanhenemisen seuraamisen. Detektorin ja lämpötila-anturin mittaus suoritetaan tietokoneeseen liitettävällä DAQ-laitteella. Muunnos irradianssiksi ja lämpötilaksi tehdään Labview-ohjelmistolla.</p> <p>Spektrografista karakterisoitiin spektrinen irradianssi, kaistanleveys ja resiprookkinen lineaarinen dispersio. UV-detektorista mitattiin kosinivaste ja irradianssivaste neljällä aallonpituudella.</p> |  |                |    |
| Avainsanat: UV-vanhentaminen, aktivaatiospektri, kovera hila, Flat Field spektrografi  |  |                |    |

|  |  |                         |    |
|--|--|-------------------------|----|
| <b>Author:</b>   | Kimmo Ruokolainen                                    |                         |    |
| <b>Name of the thesis:</b>   | Facility for Spectral Ultraviolet Aging of Materials |                         |    |
| <b>Date:</b>   | 11.12.2006   | <b>Number of pages:</b> | 41 |
| <b>Department:</b>   | Electrical and Communications Engineering            |                         |    |
| <b>Professorship:</b>  | S-108 Measurement Science and Technology             |                         |    |
| <b>Supervisor:</b>   | Prof. Erkki Ikonen                                   |                         |    |
| <b>Instructor:</b>   | Doc. Petri Kärhä                                     |                         |    |
| <p>In this work a spectrographic device for obtaining materials' activation spectra was constructed. The device includes a light source, a spectrograph, a UV-meter, a temperature meter and a water circulator for cooling.</p> <p>The spectrograph is based on an aberration-corrected concave grating. Focal plane of the grating is 20 cm long and 1,5 cm in height. The focal plane consists of wavelengths from 250 nm to 500 nm. The light source is a 1-kW xenon lamp which has a spectrum close to solar spectrum.</p> <p>The UV-meter includes a silicon fotodiode, a PTFE planar diffuser, a UV filter and a current-to-voltage converter. The UV-meter is used to measure irradiance in the focal plane. These measurements can be used for obtaining information on ageing of the xenon lamp. Both the UV-meter and the temperature meter are controlled via USB-connected DAQ device. Labview software is used to read the DAQ device and to make calculations into irradiance and temperature.</p> <p>Spectral irradiance, bandwidth and reciprocal linear dispersion were characterized. UV-meter's cosine response and the irradiance response at four different wavelengths were measured.</p> |  |                         |    |
| <b>Keywords:</b> UV-aging, activation (action) spectrum, concave grating, Flat Field spectrograph  |  |                         |    |

## Esipuhe

Tämä diplomityö on tehty Mittaustekniikan laboratoriossa liittyen Ilmatieteen laitoksen koordinoimaan materiaalien vanhennusprojektiin. Haluan kiittää työn ohjaajaa dos. Petri Kärhää käytännöllisistä ja työtä helpottavista neuvoista. Kiitän myös prof. Erkki Ikosta mahdollisuudesta tehdä diplomityö mielenkiintoisesta aiheesta sekä joustavuudesta työn pitkittyessä. Haluan kiittää Ilmatieteen laitokselta kaikkia henkilöitä, jotka osallistuivat projektiin. Erityiskiitokset Anu Heikkilälle, joka jaksoi hoitaa aiheuttamani käytännön työt läpi koko projektin.

TEKES ansaitsee kiitoksen projektin rahoittamisesta, joka mahdollisti tämän diplomityön tekemisen ja palkanmaksun sen tekijälle.

Haluan kiittää koko laboratorion henkilökuntaa tasapuolisesti, sillä jokaisen teidän nimen mainitseminen tämän kirjoitusurakan päälle olisi jo kohtuutonta kirjoittajaa kohtaan.

*Kiitos kaikille!*

Erikoiskiitokset annan Seppo Metsälälle, joka valmisti huomattavia määriä laatumekaanikkaa ja joudutti diplomityön rakentamista.

Lopuksi haluan kiittää kotijoukkoja, jotka tukivat pitkän matkan päästä opiskelujani fiksivuodesta valmistumiseen. Säännölliset ruokalahetykset tulivat tarpeeseen ja pitivät mielen virkeänä.

Otaniemi, Joulukuu 11, 2006

Kimmo Ruokolainen

# Sisältö

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 Johdanto</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2 Ikäännytyslaitteisto</b>                                | <b>4</b>  |
| 2.1 Valonlähde . . . . .                                     | 4         |
| 2.2 Spektrografi . . . . .                                   | 6         |
| 2.2.1 Kovera hila . . . . .                                  | 7         |
| 2.2.2 Spektrografin teoriaa . . . . .                        | 9         |
| 2.2.3 Spektrografin optinen ja mekaaninen toteutus . . . . . | 10        |
| <b>3 Näytetason karakterisointi</b>                          | <b>13</b> |
| 3.1 Spektrinen irradianssi . . . . .                         | 13        |
| 3.2 Näytetason aallonpituusjakauma . . . . .                 | 15        |
| 3.3 Resiprookkinen lineaarinen dispersio . . . . .           | 15        |
| 3.4 Kaistanleveys . . . . .                                  | 16        |
| 3.5 Kaistanleveyden matemaattinen tarkastelu . . . . .       | 17        |
| 3.6 Ulostulon hajavalo-ominaisuudet . . . . .                | 20        |
| <b>4 Oheislaitteet näytetason mittauksiin</b>                | <b>22</b> |
| 4.1 DAQ-laitteisto . . . . .                                 | 22        |
| 4.2 UV-detektori . . . . .                                   | 22        |
| 4.2.1 Fotodiodi . . . . .                                    | 23        |
| 4.2.2 Transimpedanssivahvistin . . . . .                     | 23        |
| 4.2.3 Diffuuseri ja UV-suodatin . . . . .                    | 24        |
| 4.2.4 UV-detektorin kulmavaste . . . . .                     | 25        |
| 4.2.5 UV-detektorin irradianssivaste . . . . .               | 26        |
| 4.2.6 Epävarmuusanalyysi . . . . .                           | 28        |

|          |                             |           |
|----------|-----------------------------|-----------|
| 4.3      | Lämpömittari . . . . .      | 30        |
| <b>5</b> | <b>Testivanhennukset</b>    | <b>31</b> |
| 5.1      | Sanomalehtipaperi . . . . . | 31        |
| 5.2      | Polystyreeni . . . . .      | 31        |
| <b>6</b> | <b>Yhteenveto</b>           | <b>33</b> |
| <b>7</b> | <b>Liitteet</b>             | <b>36</b> |

### Lyhenne-, symboli- ja termiluettelo

|                  |   |
|------------------|---|
| ASTM             | The American Society for Testing Materials                      |
| CCD              | Charge Coupled Device   |
| DAQ              | Data Acquisition Device, Datankeräyslaitteisto                  |
| FWHM             | Full Width Half Maximum   |
| NIST             | National Institute of Standards and Technology                  |
| TKK              | Teknillinen korkeakoulu   |
| TTY              | Tampereen teknillinen yliopisto                                 |
| USB              | Universal Serial Bus  |
| UV               | Ultravioletti   |
| UVEMA            | Effects of UV radiation on MAterials                            |
|                  |   |
| $a$              | Hilan normaalin ja tulevan säteilyn välinen kulma               |
| $b$              | Valon taittumiskulma diffraktiohilalta                          |
| $b'$             | Valon lyhyimmän aallonpituuden taittumiskulma diffraktiohilalta |
| $b''$            | Valon pisimmän aallonpituuden taittumiskulma diffraktiohilalta  |
| $C_j$            | Fotodiodin sijaiskytkennän liitoskapasitanssi                   |
| $D$              | Fotodiodin sijaiskytkennän diodi                                |
| $E$              | Irradianssi   |
| $E_\lambda$      | Spektrinen irradianssi  |
| $E(\lambda)$     | Lähteen spektri   |
| $F(\lambda)$     | Spektrografista ulostuleva spektri                              |
| $F/\#$           | f-luku  |
| $I_{\text{fot}}$ | Fotodiodin fotovirta  |
| $L$              | Spektrin pituus Flat-Field spektrografissa                      |
| $N$              | Irradianssin mittauskohda näytetasolla                          |
| $P$              | Resiprookkinen lineaarinen dispersio                            |
| $P(\lambda)$     | Laitteiston viivaprofiili                                       |
| $R_s$            | Fotodiodin sijaiskytkennän sarjaresistanssi                     |
| $R_{sh}$         | Fotodiodin sijaiskytkennän rinnakkaisresistanssi                |

|                         |  |
|-------------------------|--|
| $r$                     | Sisäänmenoraon etäisyys hilasta  |
| $r'$                    | Lyhyimmän diffraktoituneen aallonpituuden polttopisteen etäisyys hilasta |
| $r''$                   | Pisimmän diffraktoituneen aallonpituuden polttopisteen etäisyys hilasta  |
| $r^*$                   | Näytepalan etäisyys hilan keskipisteestä                                 |
| $V_o$                   | UV-detektorin virta-jännitemuuntimen ulostulojännite                     |
| $w$                     | Sisäänmenoraon leveys  |
| $w'$                    | Sisäänmenoraon kuvan leveys  |
| $w''$                   | Ulostuloraon leveys  |
| $\Delta\lambda$         | Kaistanleveys  |
| $\lambda_{Max}$         | Maksimi-iradianssia vastaava aallonpituus                                |
| $d\lambda_{raot}$       | Äärellisistä raoista johtuva kaistanleveys                               |
| $d\lambda_{resoluutio}$ | Laitteiston rajoittava resoluutio  |
| $d\lambda_\delta$       | Viivalähteen kaistanleveys   |
| $\lambda_{eff}$         | Efektiiivinen aallonpituus   |
| $\chi_T$                | Tangentiaalinen suurennos  |

*Irradianssi (säteilyvoimakkuus).* Pinnalle osuva säteilyvirta pinta-alayksikköä kohti.

Yksikkö  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ .

*Spektrinen irradianssi.* Pinnalle osuva irradianssi kaistanleveyttä kohti.

Yksikkö  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$ .



## 1 Johdanto

Ultraviolettisäteily (UV-säteily) aiheuttaa materiaalille monia vaurioita, mm. pinnan samentumista, kellastumista ja mikrohälkeämiä. Muutokset lyhentävät materiaalin käyttöikää ja materiaaleja suojataankin pinnoittamalla, maalaamalla ja sekoittamalla materiaaleihin UV-säteilyä absorboivia aineita [1]. Ulkona suoritettavat kestävyystestit voivat vaatia useiden vuosien mittaisia altistumisaikoja, mikä hidastaa materiaalien kehitystyötä. Sisätiloissa UV-säteilyn vaikutuksia tutkitaan käyttämällä aurinkosimulaattoreita, jotka mahdollistavat ns. kiihdytetyn testauksen [2, 3].

UVEMA (Effects of UV radiation on MAterials) projekti on Ilmatieteen laitoksen koordinoima ja pääosin TEKES:in rahoittama tutkimushanke, jonka tarkoitus on mm. selvittää keinotekoisien ja luonnollisen UV-testauksen välistä vastaavuutta. Projektissa Ilmatieteen laitoksen lisäksi mukana ovat Teknillinen korkeakoulu TKK, Tampereen teknillinen yliopisto TTY ja Elastopoli Oy sekä yritysosapuolet Oy All-Plast Ab, Exel Oyj, MacGregor (FIN) Oy ja Nokian Renkaat Oyj.

TKK:n osuus UVEMA-projektissa on suunnitella, rakentaa ja karakterisoida UV-säteilytyslaitteisto, jolla voidaan määrittää materiaalien aktivaatiospektrejä. Aktivaatiospektri kuvaa materiaalin ominaisuuksien muutosta UV-säteilyn aallonpituuden funktiona. Kun materiaalin aktivaatiospektri tiedetään, voidaan materiaalin UV-säteilyn kestävyyttä parantaa lisäämällä spesifisiä suoja-aineita, jotka ehkäisevät tuhoisimman aallonpituuden vaikutukset. Tietoa voidaan käyttää myös arvioitaessa sitä, miten eri leveysasteilla ulkona tehdyt vanhennustestit vastaavat toisiaan.

Laitteistolta vaadittuja ominaisuuksia ovat kyky jakaa säteily monokromaattisiin kanaviin, sekä tarpeeksi korkea spektrinen tehotaso. Valmistuttuaan laitteisto jää Ilmatieteen laitoksen omistukseen.

Aktivaatiospektrin määrittämisessä yleisesti käytettyjä menetelmiä ovat ”Cut-off filter-tekniikka” sekä spektrografinen tekniikka. Myös kaistanpäästösuodattimia on käytetty [4], mutta niiden käyttäminen vaatii tehokkaan säteilylähteen tai pitkän altistuttamisajan. Tehovaatimuksen aiheuttaa kaistanpäästösuodattimien alhainen läpäisykerroin.

”Cut-off filter-tekniikassa” tutkittavan materiaalin ja säteilylähteen väliin laitettu suodatin päästää lävitseen vain raja-aallonpituuttaan pidemmät aallonpituudet [5, 6]. Kun suodattimen raja-aallonpituutta pienennetään, kasvaa tutkittavan kohteen saama UV-säteily. Lisääntynyt UV-säteily lasketaan kahden peräkkäisen suodattimen läpäisyfunktioiden erotuksena. Kun materiaalin UV-absorptio aallonpituuden funktiona tiedetään, saadaan materiaalin absorboima UV-annos laskettua. Vertaamalla materiaalissa ilmeneviä muutoksia

suodattimen raja-aallonpituuteen, saadaan selville aallonpituusalue, jossa muutokset tapahtuvat. Suodattimien käyttäminen vaatii, että niiden raja-aallonpituudet ja läpäisevyydet ovat tiedossa. Myös suodattimien ikääntyminen on huomioitava. Useiden suodattimien yhtäaikainen käyttäminen vaatii suurehkon pinta-alan materiaalin pinnalta. Tällöin säteilyn spatiaalinen tasaisuus on tarpeen, jotta suodattimien valaisu voidaan olettaa tasaiseksi. NIST (National Institute of Standards and Technology) on kehittänyt integroivaan palloon perustuvan säteilyttimen, missä integroiva pallo tasoittaa näytteiden saaman UV-säteilyn spatiaalisesti [7].

Spektrografisessa menetelmässä lähteestä tuleva säteily ohjataan prismaan tai hilaan, jossa säteilyn spektrikomponentit taittuvat eri suuntiin. Tutkittavat näytteet asetetaan hilan tai prisman polttotasolle, jossa ne altistuvat (lähes) monokromaattiselle säteilylle [6]. Japanissa (National Institute for Basic Biology) 1980-luvun alussa rakennettu spektrografi toimi lähtökohtana tässä työssä toteutetun laitteiston suunnittelulle (Kuva 1). Biologien ja materiaalitutkijoiden tarpeisiin rakennettu laitteisto vaatii tilaa 20 m x 20 m ja se koostuu 30 kW ja 6 kW ksenonlampuista sekä Monk-Gillieson asemoidusta tasohilasta. Spektrografityypin soveltuvuutta materiaalintestaukseen rajoittaa spektrografin lemniskaatan muotoinen polttotaso [8].

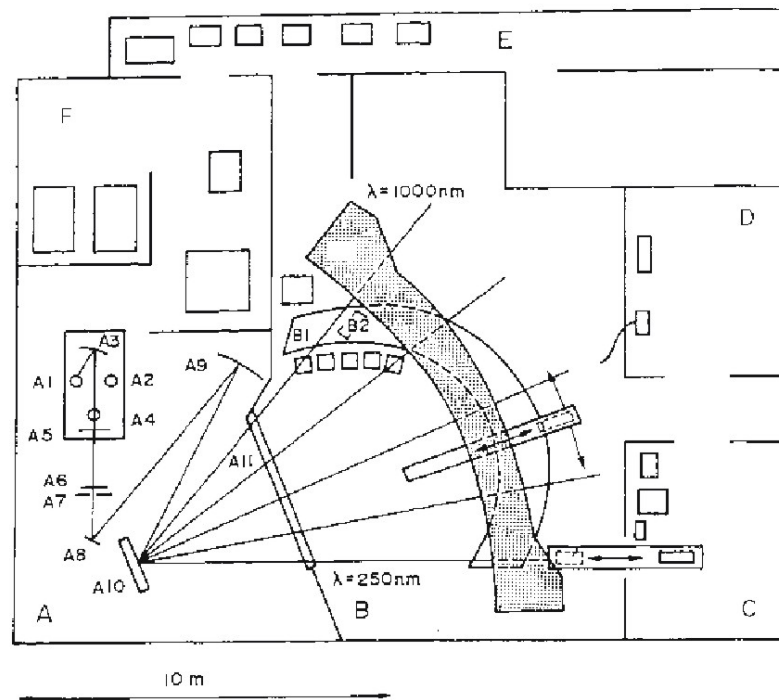
Tässä työssä rakennettu ikäännytyslaitteisto esitellään luvussa 2. Luvussa käydään läpi laitteiston keskeisimmät komponentit ja niiden toimintaperiaatteet. Luku sisältää myös rakennetun laitteiston teoreettisen käsittelyn.

Luvussa 3 esitetään ikäännytyslaitteiston mitattuja ominaisuuksia. Näitä ovat mm. näytteeseen kohdistuva spektrinen irradianssi, aallonpituuksien jakautuminen näytetasossa ja kaistanleveys. Luvussa verrataan mitattuja ja laskennallisesti saatuja kaistanleveyksiä. Lopuksi luvussa esitetään laitteiston hajavalo-ominaisuudet.

Luvussa 4 esitellään ikäännytyslaitteistoon liittyvät oheislaitteet, joista osa rakennettiin tässä työssä. Oheislaitteita ovat DAQ-laite (Data Acquisition), irradianssitasojen tarkkailuun rakennettu UV-detektori ja lämpömittari. Luvussa käydään läpi UV-detektorille tehdyt kulmavasteen ja irradianssivasteen mittaukset sekä esitetään mittaustulokset. Lopuksi luku sisältää epävarmuusanalyysin mitattaessa irradianssia UV-detektorilla.

Luvussa 5 esitetään laitteistolla tehtyjä testivanhennuksia, joita tehtiin sanomalehtipaperilla ja polystyreenillä. Samalla havaittuja tuloksia verrataan kirjallisuudesta löydettyihin mittaustuloksiin.

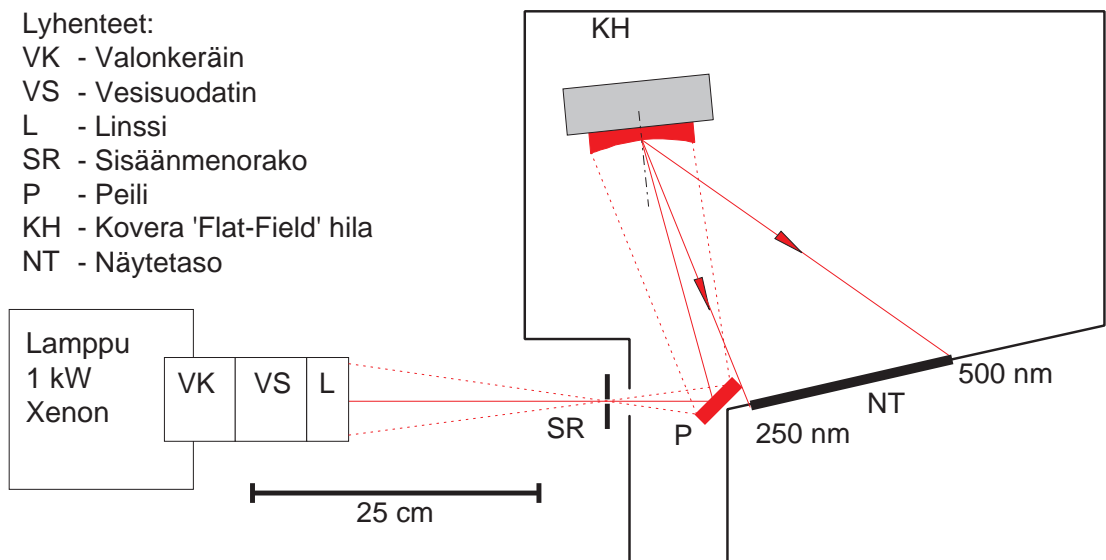
Luvussa 6 kootaan johtopäätökset laitteiston soveltuvuudesta käyttötarkoitukseensa. Myös ideoita laitteiston edelleen kehittämiseen käydään läpi.



Kuva 1: Okazakissa sijaitsevan spektrografin periaatekuva. A, monokromaattorihuone; B, säteilytyshuone; C, näytteiden valmisteluhuone; D, säteilyn tarkkailutila; E, tietokonehuone; F, tehonsyöttö. A1, 30 kW xenonlamppu; A2, 6 kW xenonlamppu; A3, liikkuva kokoava peili; A4, Hg-lamppu (kalibrointi); A5, suljin; A6, lämpöä absorboiva suodatin; A7, rako, jota voidaan säätää leveyssuunnassa 1-50 mm ja jonka korkeus on 100 mm; A8 tasopeili; A9, kokoava peili; A10, hila, 1200 viivaa/mm; A11, suodatin, joka suodattaa useamman kertaluvun ( $m > 1$ ) diffraktiot sekä estää takaisinheijastumisen hilaan; B1, säteilyn polttotaso; B2, näyte laatikko [8].

## 2 Ikäännytyslaitteisto

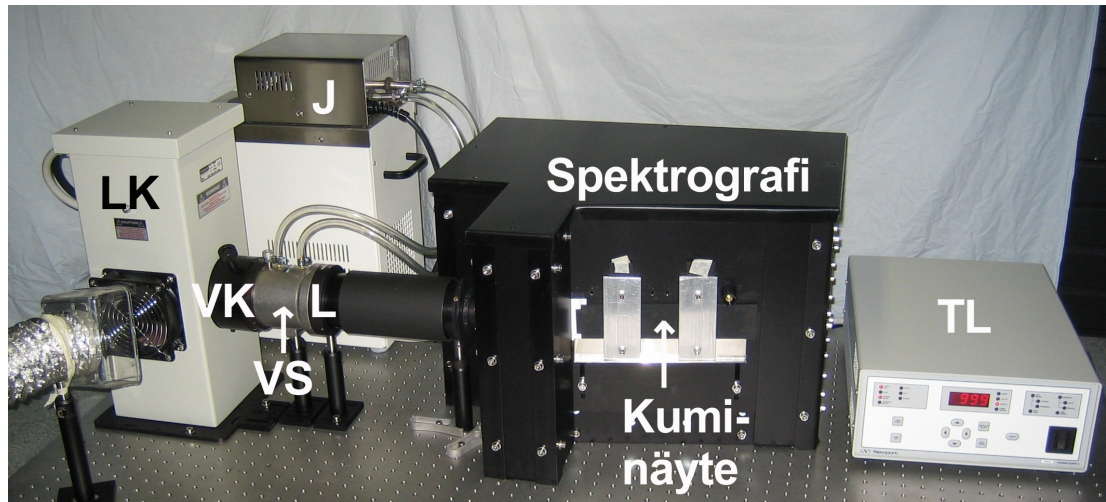
Tässä työssä rakennettiin laitteisto materiaalien spektriseen vanhentamiseen. Laitteiston kaavakuva on esitelty kuvassa 2 ja valokuva kuvassa 3. Laitteisto koostuu valonlähteestä, vesisuodattimesta, uudelleen fokusoivasta optiikasta, sisäänmenoraosta ja koverasta hilasta. Tutkittava materiaalinäyte asetetaan näytetasolle, jolloin se altistuu koveralta hilalta tulevalle UV-säteilylle. Säteily sijoittuu välille 250 nm - 500 nm. Laitteistoon kuuluvat myös UV-detektori, jolla säännöllisin väliajoin mitataan näytetason irradianssit, sekä lämpömittari näytteiden lämpötilan seurantaan. UV-detektorista ja lämpömittarista saatavan informaation lukeminen tapahtuu tietokoneen USB-porttiin kiinnitettävällä DAQ (Data Acquisition)-laitteella. Tietokoneessa informaation käsittelyyn käytetään Labview-ohjelmistoa.



Kuva 2: Periaatekuva laitteistosta.

### 2.1 Valonlähde

Valonlähteenä laitteistossa käytetään Newportilta ostettua järjestelmää, joka sisältää 1 kW ksenonlampan, teholähteen, lamppukotelon, vesisuodattimen ja uudelleen fokusoivan optiikan. Lamppukotelo on havainnollistettu kuvassa 4. Ksenonlamppu valittiin koska sen spektri UV-alueella on jatkuva ja muistuttaa auringon spektriä. Elohopealamppusta saataisiin enemmän UV-säteilyä, mutta lampun spektri koostuisi UV-alueella lähinnä

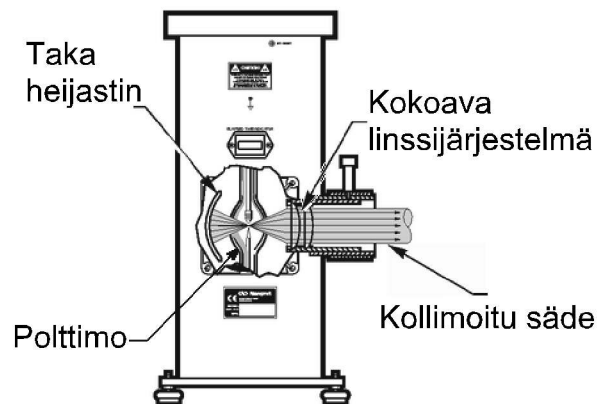


Kuva 3: Valokuva koko laitteistosta. Lyhenteiden selitykset: LK, lamppukotelo; J, jäähdytin; VK, valonkeräin; VS, vesisuodatin; L, linssi; TL, lampun tehonlähde.

voimakkaista piikeistä. Lamppukotelon valonkeräin Aspherab<sup>©</sup> koostuu neljästä kvartsilinssistä. Keräimen vapaa aperttuuri on 69 mm ja f-luku  $F/\# = 0,7$ . Lamppukotelo sisältää myös säädettävän takaheijastimen, joka lisää valonkeräyskykyä noin 60 %. Näillä ominaisuuksilla laskettu valonkeräyskerroin on 0,3 aallonpituudella 500 nm. Keräyskerroin laskee alle 350 nm aallonpituuksilla ollen enää 0,24 aallonpituudella 250 nm. Lampusta kerättyä valotehoa tietyllä aallonpituudella voidaan arvioida keräyskertoimen ja lampun spektrisen irradianssin tulona. Valmistaja lupaa lampun käyttöiksi 1000 tuntia. Käyttöään saavuttaneen lampun irradianssi näkyvällä valolla on pudonnut 75 %:iin alkuperäisestä. UV-alueella pudotus on kuitenkin suurempi kuin näkyvällä [9].

Lamppukotelosta ulostuleva kollimoitu valonsäde suodatetaan vesisuodattimella, joka poistaa suuren osan lämpösäteilystä. Lämpösäteily lämmittäisi turhaan sekä spektrografin sisäänmenorakoa, että spektrografin optisia komponentteja. Suodatuksen jälkeen valo fokusoidaan spektrografin sisäänmenorakoon. Fokusoivan linssin  $F/\#$  tulee olla sama tai hieman suurempi kuin spektrografin  $F/\#$ , jotta tehoa ei tuhlaata hilan ylivalotuksessa [10].

Sisäänmenorako on leveyssuunnassa säädettävä ja 12 mm korkea suorakaiderako. Leveyssuunnan säätöalue on 0-6 mm ja säätö tapahtuu mikrometriruuvilla. Sisäänmenorakon koolla vaikutetaan spektrografiin sisäänmenevään säteilytehoon ja ulostulossa havaittavaan kaistanleveyteen.



Kuva 4: Lamppukotelo [9].

Laitteistossa oleva vesisuodatin vaatii kiertovesijäähdytyksen, jotta suodatin ei ylikuumene. Laitteistossa oleva jäähdytysyksikkö on HAAKE WKL 26, jolla kiertävän jäähdytysveden lämpötilaa voidaan säätää  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja  $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$  välillä. Jäähdytystehoa jäähdytimestä on 240 W. Laitteessa on lisäksi ylikuumenemissuoja sekä kiertovesipumpun ylipainesuojaus [11].

## 2.2 Spektrografi

Spektrografi on laite, joka hajottaa sisääntulevan optisen säteilyn spektrikomponentteihin. Spektrografin ja monokromaattorin välinen ero on se, että spektrografissa laitteen ulostulossa on laaja aallonpituusalue, kun taas monokromaattorin ulostulossa haluttu aallonpituusalue rajataan raolla. Monokromaattorissa ulostuloraosta tuleva aallonpituus valitaan kääntämällä hila, kun taas spektrografissa hila on kiinteästi asetoitu. Nykyisissä spektrografeissa spektri luetaan CCD-kennolla, CMOS-kennolla tai rividiodi-ilmaisimella.

Spektrografeja käytettiin yleisesti spektroskopiassa, kunnes askelmoottoreiden kehitys mahdollisti nykyiset monokromaattorit. Vanhoissa spektrografeissa spektrin lukemiseen käytettiin valokuvausfilmiä tai -levyä, joihin spektri valottui valokuvaksi.

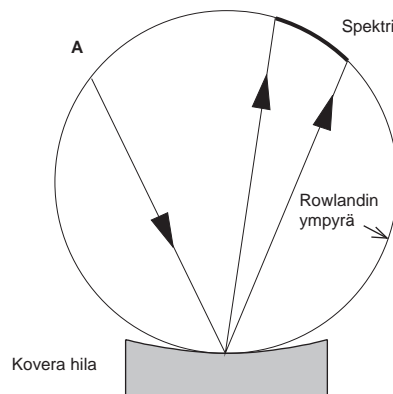
Spektrografi voidaan toteuttaa joko käyttämällä hila tai prismaa diffraktiivisena elementtinä. Yleisimmin käytetty spektrografi perustuu Czerny-Turner monokromaattoriin, mutta holografisten koverien hilojen kehittyminen on mahdollistanut nykyiset kompaktin kokoiset spektrometrit [12]. Tässä työssä toteutettu spektrografi perustuu koveraan hilaan, jonka toiminta esitellään seuraavassa kappaleessa [2.2.1](#).

### 2.2.1 Kovera hila

Koverassa hilassa yhdistyvät koveran peilin ja hilan ominaisuudet. Uritettu pinta jakaa pinnalle tulevan optisen säteilyn aallonpituuksien mukaan ja kovera substraatti fokusoi säteilyn kuten kovera peili. Näiden ominaisuuksien ansiosta kovera hila ei tarvitse kolli-moivaa ja kokoavaa optiikkaa kuten tasohila. Alle 110 nm aallonpituuksilla, missä peilien heijastavuus on heikkoa, eliminoi kovera hila heijastuksissa tapahtuvat häviöt ja nostaa spektroskopia-laitteistojen läpäisyä [10, 12].

Koverat hilat voidaan luokitella sen mukaan, minne niiden sagittaaliset ja horison-taaliset polttopisteet osuvat. Polttopisteiden paikkoihin vaikutetaan muuttamalla hilassa olevien urien keskinäistä välimatkaa. Urien välimatkaa mitataan projisoimalla urat tan-genttitasolle, joka sivuaa hilan keskipistettä. Klassisen koveran hilan urien välimatka on vakio tangenttitasolla, eli suoraan edestä päin katsottuna sen uritus näyttää perinteiseltä tasohilalta [12].

Klassinen kovera hila eli Rowlandin hila muodostaa tarkan kuvan spektristä Rowlan-din ympyrän kaarelle, kun sisäämentorako sijaitsee samalla ympyrän kaarella. Kuvassa 5 on esitelty Rowlandin spektrografin toimintaperiaate. Rowlandin ympyrän säde on puo-let hilan kaarevuussäteestä. Rowlandin spektrografissa sagittaalinen polttopiste ei kuiten-kaan sijaitse rowlandin ympyrällä, joten astigmaattisuus on ongelma [10, 12].

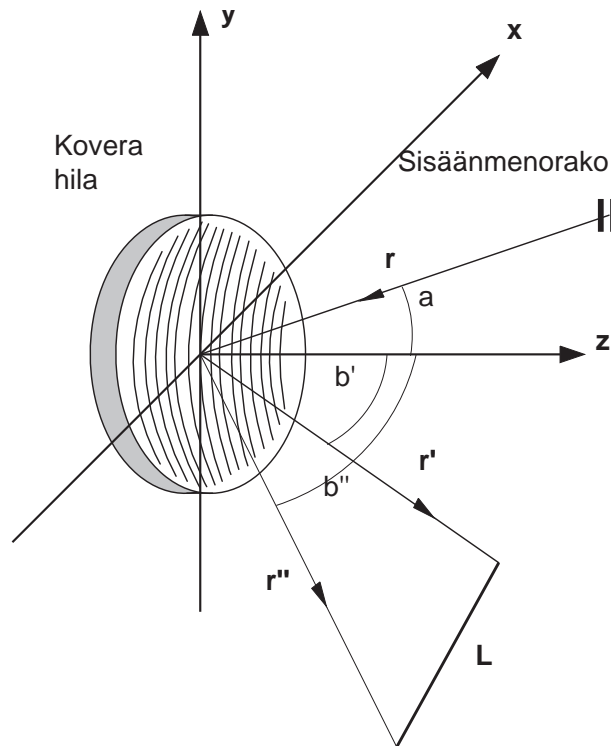


Kuva 5: Rowlandin spektrografissa sisääntulorako A ja spektri sijaitsevat Rowlandin ympyrän kaarella.

Kovera hila tehdään yleensä holografisesti, mutta hila voidaan urittaa myös mekaani-sesti. Holografinen valmistustapa kuitenkin mahdollistaa helpomman ja joustavamman tavan muokata polttopisteiden paikkoja. Muutettavia parametrejä valmistusprosessissa

ovat mm. valotukseen käytettävien lasersäteiden etäisyys hilasta, sekä säteiden ja hilan normaalin väliset kulmat. Lisäksi lasersäteiden aaltorintamien muoto vaikuttaa valotuksessa syntyvään interferenssikuvioon. Käytettyjä aaltomuotoja ovat tasoaalto, palloaalto ja linseillä palloaallostaa muokattu ei-pallomainen aaltorintama [10, 12, 13].

Luonnollinen parannus klassiseen koveraan hilaan on ns. Flat-Field hila, jonka sagittaaliset ja horisontaaliset polttopisteet tietyllä aallonpituuskaistalla on sovitettu suoralle viivalle. Flat-Field hilan toimintaperiaate on esitelty kuvassa 6. Teoreettisesti polttopisteet eivät sijaitse suoralla aivan päällekkäin mutta saavutettava tarkkuus on riittävä [12, 10].



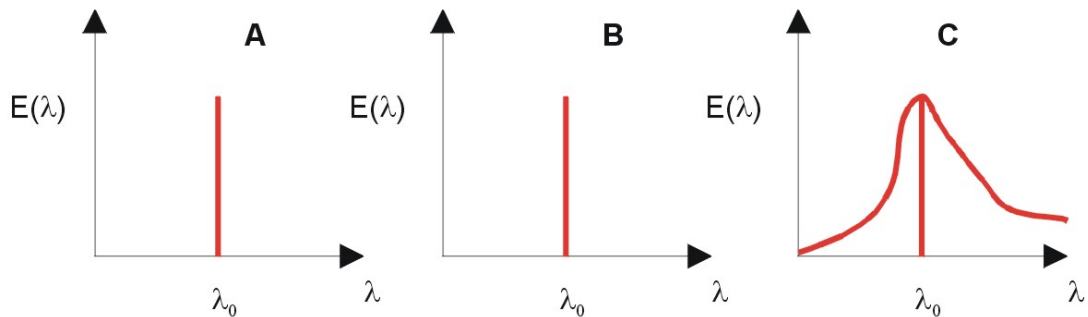
Kuva 6: Flat-Field hilan toimintaperiaate.  $r$  on sisääntuloraon etäisyys hilasta,  $r'$  ja  $r''$  ovat lyhyimmän ja pisimmän aallonpituuden etäisyydet hilan keskipisteestä,  $L$  on spektrin pituus,  $a$  on sisääntulevan säteen ja hilan normaalin välinen kulma sekä  $b'$  ja  $b''$  ovat spektrin ääriaallonpituuksien ja hilan normaalin väliset kulmat.



### 2.2.2 Spektrografin teoriaa

Teoreettisen käsittelyn kannalta spektrografi on lähes identtinen monokromaattoriin verrattuna. Spektrografissa ainoastaan ulostulorako on korvattu detektorielementillä. Tärkeimpiä parametrejä spektrografille ovat kaistanleveys ja resoluutio, sekä tässä sovelluksessa spektrografin läpäisy (Throughput). Kaistanleveys on se allonpituusalue, joka voidaan erottaa spektrografin ulostuloon asetetusta raosta lähteen spektrin ollessa jatkuva. Kaistanleveyteen vaikuttavat mm. sisäänmeno- ja ulostulorakojen leveydet ja niiden etäisyydet hilasta, hilan leveys ja systeemin kuvausvirheet. Ilman ulostulorakoa kaistanleveyteen vaikuttaa detektorin spatiaalinen tarkkuus eli yhden pikselin koko. Jos detektorina käytetään CCD-kennoa, on yhden pikselin koko niin pieni ettei se rajoita kaistanleveyttä.

Jos ideaalisella spektrografilla analysoidaan monokromaattista lähdettä, niin spektrografin ulostulossa olevan spektrin tulee olla samanlainen kuin lähteen spektri. Tilannetta havainnollistetaan kuvassa 7. Käytännössä viivalähteen spektri leviää kuvan 7 kuvaajan C mukaisesti. Näin havaitun spektrin englanninkielinen termi ”Instrumental line profile” on analoginen monokromaattorin rakofunktion kanssa. Jatkossa käytän termille ”Instrumental line profile” omaa suomennosta ”Laitteiston viivaprofiili”.



Kuva 7: Kuvaaja A: Monokromaattisen lähteen spektri. Kuvaaja B: Ideaalisen spektrografin läpäisemä spektri. Kuvaaja C: käytännön laitteen ulostulosta mitattu spektri [14].

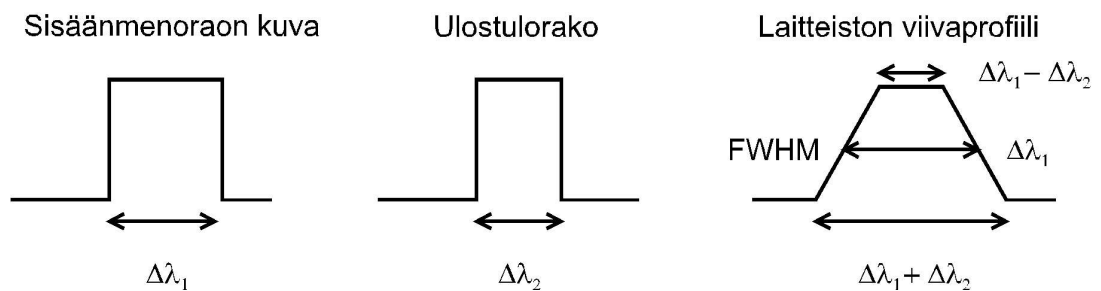
Spektrografin kaistanleveys määritetään laitteiston viivaprofiilin puoliarvonleveydestä eli  $FWHM$ :stä. Laitteiston viivaprofiiliin vaikuttavia tekijöitä ovat sisäänmenoraon leveys, ulostuloraon leveys tai yksittäisen pikselin koko diodimatriisissa, systeemin linjaus ja aberraatiot. Spektrografista ulostulevan spektrin  $F(\lambda)$ , lähteen spektrin  $E(\lambda)$  ja laitteiston viivaprofiilin  $P(\lambda)$  välillä on yhteys,

$$F(\lambda) = E(\lambda) \otimes P(\lambda), \quad (1)$$

missä  $\otimes$  tarkoittaa konvoluutiota. Käytännössä sisäänmeno- ja ulostuloraot eivät ole infinitesimaalisen kapeita, vaan äärelliset raot leventävät spektrografin kaistanleveyttä. Lisäksi mittauksessa käytettävän viivalähteen äärellinen leveys on otettava huomioon. Laitteiston viivaprofilin  $FWHM$ :ää aproksimoidaan kaavalla

$$FWHM = \sqrt{d\lambda_{raot}^2 + d\lambda_{resoluutio}^2 + d\lambda_{\delta}^2}, \quad (2)$$

missä  $d\lambda_{raot}$  on äärellisten rakojen aiheuttama kaistanleveys,  $d\lambda_{resoluutio}$  on kaistanleveys infinitesimaalisen kapeilla raoilla ja  $d\lambda_{\delta}$  on viivalähteen spektrin leveys. Käytännössä kaistanleveyttä rajoittavat sisäänmeno- ja ulostuloraot, sillä muut tekijät ovat huomattavasti pienempiä, ellei spektrografia käytetä sen resoluution rajoilla [14]. Rakojen aiheuttama kaistanleveys  $d\lambda_{raot}$  lasketaan kahden raon konvoluutiona. Jos sekä sisäänmeno- että ulostulorako ovat suorakaiteen muotoisia, muodostuu kaistanleveydestä puolisuunnikas. Kuvassa 8 on laskettu kahden suorakaiteen konvoluutio. Kuvassa 8 olevat kaistanleveydet  $\Delta\lambda_1$  ja  $\Delta\lambda_2$  lasketaan vastaavan raon  $w$  tai raon kuvan  $w'$  ja resiprookkisen dispersion tulona. Jos spektrografin sisäänmenoraon kuva on suurempi kuin ulostulorako, ei kaistanleveys ulostulossa pienene ulostulorakoa kaventamalla.



Kuva 8: Kahden suorakaiteen konvoluutio [14].

### 2.2.3 Spektrografin optinen ja mekaaninen toteutus

Rakennetun spektrografin valokuva on esitelty kuvassa 9 (vertaa kuvaan 2, jossa sama spektrografi on esitetty kaavakuvana). Spektrografin kotelo on mustaksi anodisoitua alumiinia ja spektrografin pohjana oleva optiikkalevy maalattiin mustalla naamiomaalilla

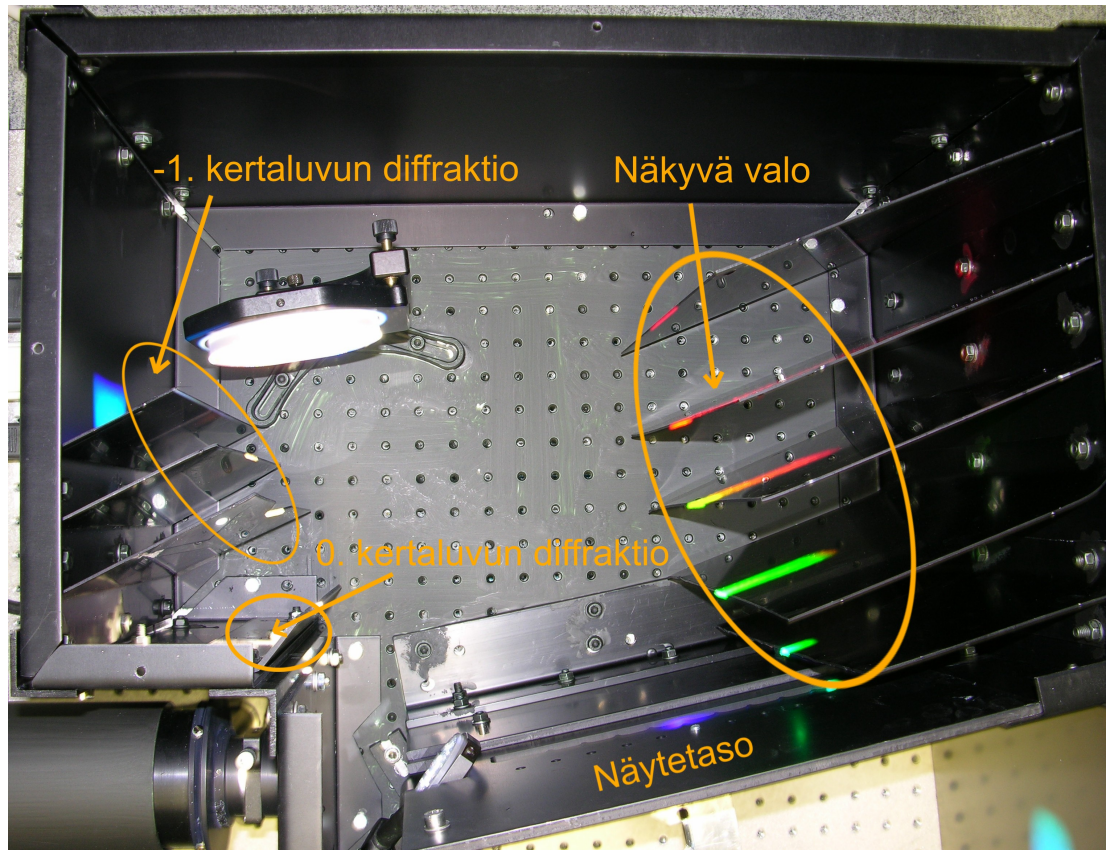
Syntal AN 44:llä. Myös koteloinnin sisäpuolella olevat kirkkaat mutterit ja ruuvit päät maalattiin samalla maalilla.

Valonlähteestä säädettävään sisäänmenorakoon fokusoitu valo ohjataan peilin kautta hilalle. Spektrografissa käytetään koveraa Flat-field hilaa, joka tilattiin Pietarissa toimivalta Holograte JSC:ltä [15]. Hilan spektrikomponentteihin jakamasta säteilystä UV-säteily osuu ulostulorakoon ja näkyvä valo absorboituu laitteen sisäisiin hajavalosuojiin. Lämpösäteily ei diffraktoidu johtuen hilan korkeasta uratiheydestä, vaan se kulkee hilalta peiliheijastuksen (nollannen kertaluvun diffraktio) kautta kotelon seinään ja absorboituu. Negatiivisen kertaluvun diffraktio absorboituu hajavalosuojiin, jotka ovat kuvassa 9 hilan vasemmalla puolella.

Testasimme Holograten tekemän hilan lisäksi toista koveraa hilaa, joka tilattiin Horiba Jobin Yvonilta. Jobinin hilan tuotenumero oli 52300420. Hilan asemointigeometria oli hiukan erilainen kuin Holograten hilassa ja aallonpituusalue oli 250 nm - 450 nm. Tärkeä ero hilojen välillä oli niiden halkaisija. Jobinin hila oli halkaisijaltaan 50 mm. Mittausten perusteella valitsimme Holograten valmistaman hilan, koska sillä saavutettiin tekijällä neljä korkeammat irradianssitaset. Lisäksi isommalla hilalla saavutetaan parempi resoluutio, sillä hilojen uratiheydet olivat samoja. Hilan asemoinnissa tärkeät parametrit sekä muut hilan ominaisuudet on esitelty taulukossa 1.

Taulukko 1: Valmistajan ilmoittamat arvot koveran hilan asemointiin. Taulukossa käytetyt lyhenteet ovat samoja kuin kuvassa 6.

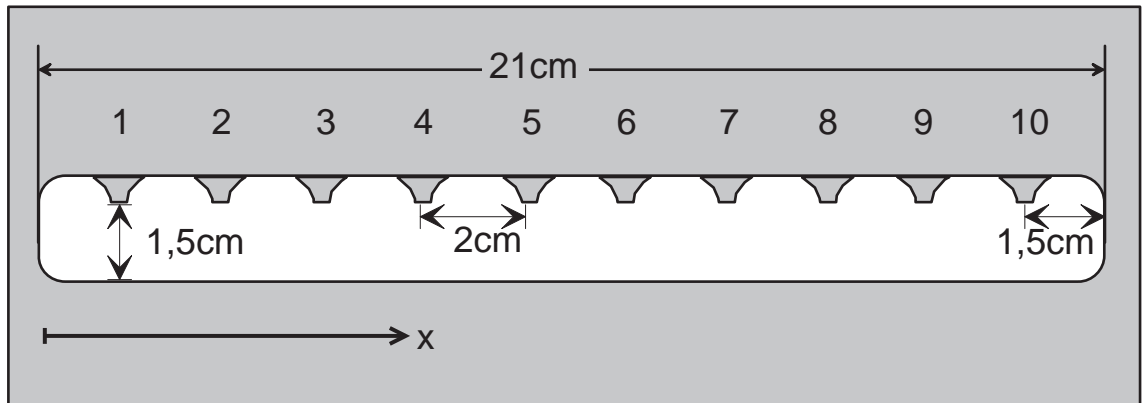
|       |               |                              |                        |
|-------|---------------|------------------------------|------------------------|
| $a$   | $10^\circ$    | Uratiheys                    | $1800 \text{ mm}^{-1}$ |
| $b'$  | $16,04^\circ$ | Hilan kaarevuussäde          | 280,4 mm               |
| $b''$ | $46,58^\circ$ | Hilan halkaisija             | 100 mm                 |
| $r$   | 370,0 mm      | Substraatin paksuus reunalla | 19,45 mm               |
| $r'$  | 283,0 mm      | Aallonpituusalue             | 250 - 500 nm           |
| $r''$ | 383,5 mm      | $L$                          | 200 mm                 |



Kuva 9: Valokuva rakennetusta hilakotelosta. Kuvan vasemmassa alakulmassa on sisäänmenorako, josta valo kulkee peilin kautta koveralle hilalle. Koteloinnin sisään on sijoitettu hajavalosuojia, jotka absorboivat näkyvän valon sekä nollannen että ensimmäisen negatiivisen kertaluvun diffraktiot.

### 3 Näytetason karakterisointi

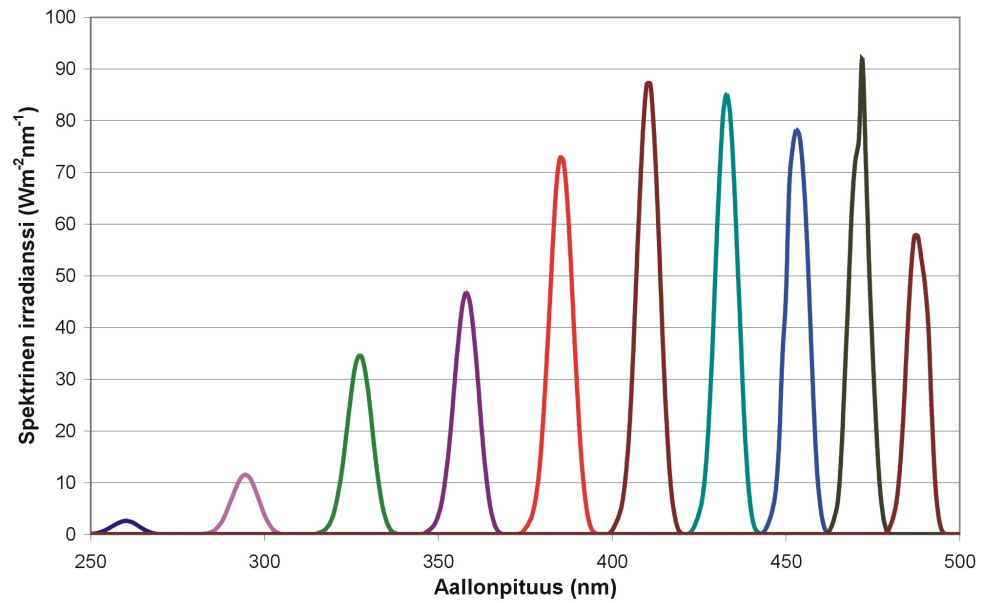
Näytetason karakterisointimittaukset suoritettiin Bentham DM150 spektrometrillä. Spektrometrissä käytettiin 0,56 mm leveitä sisäänmeno- ja ulostulorakoja, joilla saavutetaan 1 nm resoluutio [16]. Spektrometrin mittapäässä käytettiin Bentham D7 diffuuseria, jonka halkaisija on 10 mm. Mittapään keräämä valo johdettiin kuitukimpulla spektrometrin sisäänmenoon. Mittaukset suoritettiin kymmenessä kohdassa näytetasoa laittamalla mittapään diffuuserin etupinta näytetason suuntaisesti. Näytetaso on 6 mm paksuun alumiinilevyyn koneistettu aukko, jonka kaavakuva on esitetty kuvassa 10. Näytetasossa kuvassa 10 olevat numerot vastaavat niitä kohtia, joissa spektrit mitataan. Mittapaikkojen välinen etäisyys on 20 mm.



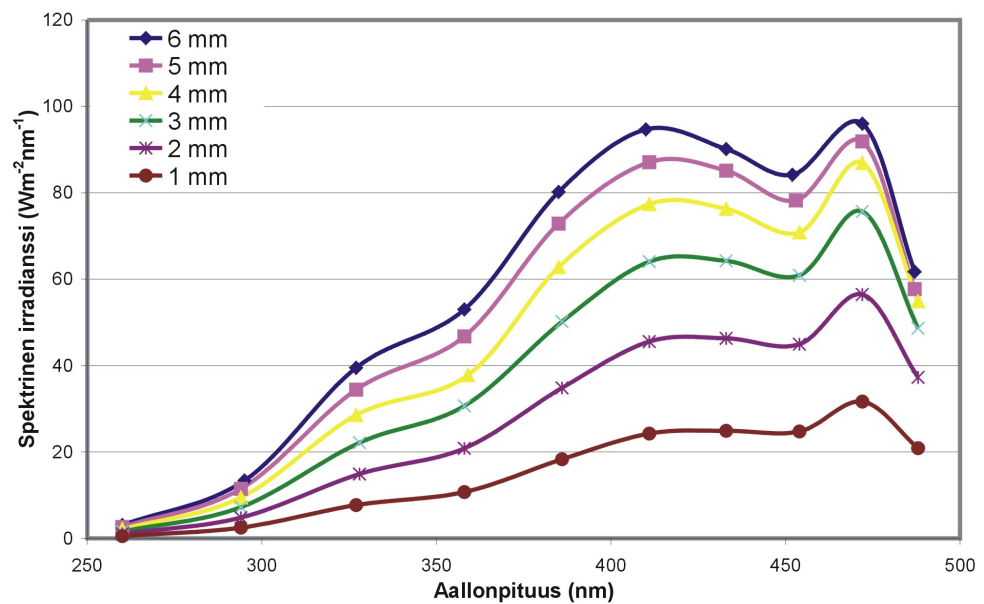
Kuva 10: Näytetaso edestäpäin kuvattuna. Säteilyn tulosuunta on kohti lukijaa. 250 nm:n säteily on näytetason vasemmassa reunassa ja 500 nm on oikeassa reunassa.

#### 3.1 Spektrinen irradianssi

Laitteiston mitatut spektriset irradianssit on esitetty kuvassa 11, kun spektrografin sisäänmenorako on 5 mm. Samat mittaukset toistettiin sisäänmenoraoilla 1 - 6 mm. Näistä mittauksista saadaan spektrinen irradianssi koko näytetasolle. Kuvassa 12 on esitetty spektristen irradianssien maksimiavot usealla eri sisäänmenoraon leveydellä.



Kuva 11: Näytetasossa 20 mm välein mitatut spektrit sisäänmenoraon leveyden ollessa 5 mm.



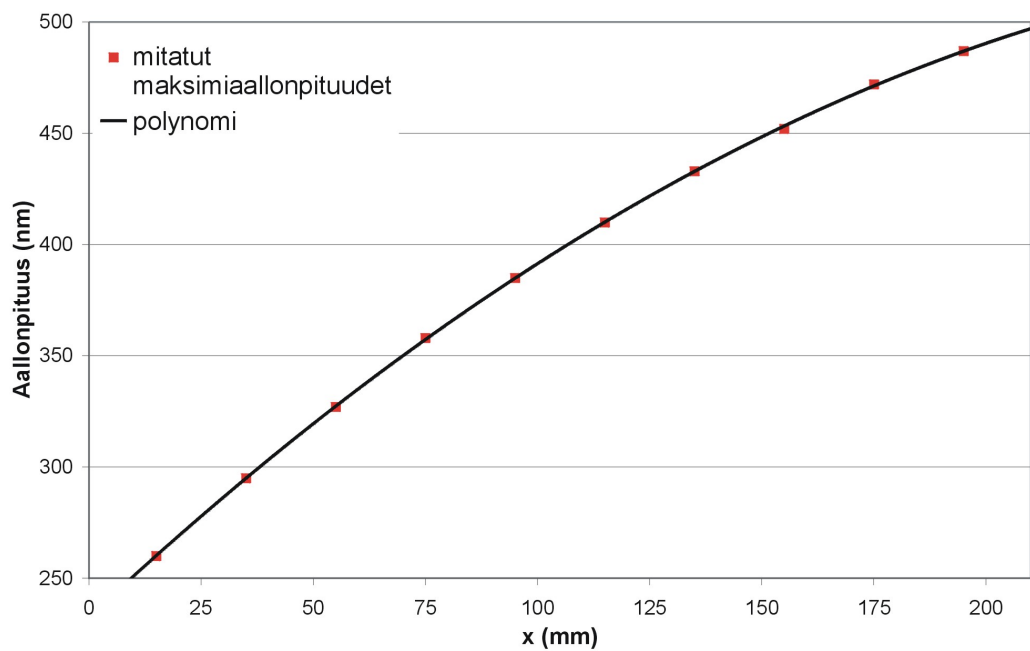
Kuva 12: Spektristen irradianssien maksimiarvot näytetasossa usealla sisäänmenoraon leveydellä.

### 3.2 Näytetason aallonpituusjakauma

Maksimi-irradianssia vastaava aallonpituus näytetasossa paikan  $x$  funktiona on esitetty kuvassa 13. Mittaustuloksiin on sovitettu toisen asteen polynomi, jonka yhtälö on

$$\lambda_{Max} = -0,003x^2 + 1,8881x + 232,52, \quad (3)$$

missä  $x$  on etäisyys näytetason vasemmasta reunasta millimetreissä kuvan 10 mukaisesti.



Kuva 13: Aallonpituus näytetasossa paikan  $x$  funktiona.

### 3.3 Resiprookkinen lineaarinen dispersio

Resiprookkinen lineaarinen dispersio  $P$  [nm/mm] kuvaa, kuinka aallonpituus muuttuu liikuttaessa hilan polttotasolla. Näytetason resiprookkinen lineaarinen dispersio saadaan kohdan 3.2 näytetason aallonpituusjakaumasta derivoimalla. Tällöin resiprookkinen lineaarinen dispersio  $P$  on

$$P = -0,006x + 1,8881, \quad (4)$$

missä  $x$  on etäisyys näytetason vasemmasta reunasta millimetreissä kuvan 10 mukaisesti.



### 3.4 Kaistanleveys

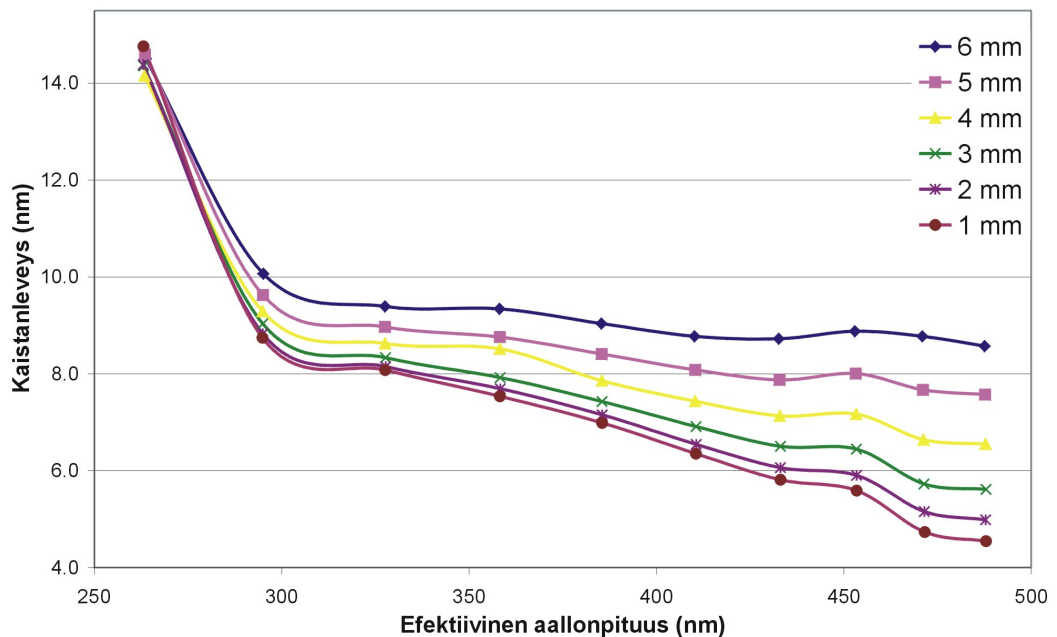
Kaistanleveys kuvaa niitä aallonpituuksia, jotka läpäisevät monokromaattorin ulostulo-raon tai spektrografin tapauksessa osuvat tietylle alueelle detektorielementtiä. Efektiivinen aallonpituus  $\lambda_{eff}$  sekä kaistanleveys  $\Delta\lambda$  lasketaan kappaleessa 3.1 mitatuista spektreistä  $F(\lambda)$  kaavoilla

$$\lambda_{eff} = \frac{\int_0^\infty F(\lambda) \cdot \lambda d\lambda}{\int_0^\infty F(\lambda) d\lambda} \quad (5)$$

ja

$$\Delta\lambda = \frac{\int_0^\infty F(\lambda) d\lambda}{F(\lambda_{eff})}. \quad (6)$$

Kuvassa 14 on esitetty kaavoilla 5 ja 6 lasketut arvot usealla spektrografin sisäänmenoraon leveydellä. Kuvasta 14 voidaan päätellä, että sisäänmenoraon kaventaminen infinitesimaalisen kapeaksi johtaa kaistanleveyden raja-arvoon, jonka määrää mittauksissa käytetyn diffuuserin D7 koko.



Kuva 14: Bentham DM150:lla ja D7 diffuuserilla mitatuista spektreistä lasketut kaistanleveydet efektiivisten aallonpituuksien funktiona usealla sisäänmenoraon leveydellä.

Kuvassa 14 aallonpituudella 260 nm oleva kaistanleveys on muita arvoja huomattavasti



suurempi. Kaistanleveyden kasvun aiheuttaa hilan vääränlainen asemointi, sillä jouduimme muuttamaan tulevan säteen ja hilan normaalin välistä kulmaa. Ilman kulman muuttamista olisivat alle 300 nm aallonpituudet puuttuneet laitteen ulostulosta. Kulman muutoksella ei ollut vaikutuksia muiden aallonpituuksien kaistanleveyksiin, joten arvioimme muutoksen merkityksen vähäiseksi.

### 3.5 Kaistanleveyden matemaattinen tarkastelu

Kuten kappaleessa spektrografin teoriaa 2.2.2 esiteltiin, saadaan spektrografista ulostuleva spektri laskemalla konvoluutio lähteen spektrin ja instrumentin viivaprofilin välillä. Tämän työn spektrimittauksissa käytimme kaksoismonokromaattoria Bentham DM150, jolloin mittaustulokset ovat konvoluutio lähteen spektrin ja kahden laitteiston kesken. DM150:n viivaprofilili eli rakofunktio on kahden raon, sisäänmeno- ja ulostuloraon välinen konvoluutio. Vaikka DM150 on kaksoismonokromaattori, ei keskimmäistä rakoa lasketa mukaan konvoluutioon, sillä keskimmäisen raon päätarkoitus on vähentää haja-  
valoa.

Kokonaisuudessa konvoluutio lasketaan kolmen raon, ympyrän muotoisen diffuuserin ja lähteen spektrin välillä. Laskuissa on huomioitu se, että diffuuseri ei ole kohtisuorassa säteilyn tulosuuntaan nähden eikä sisäänmenoraon kuva ole vakio liikuttaessa näytetasolla. Lisäksi laskuissa oletetaan, että lampun spektri on jatkuva ja vakio laskuissa käytetyillä aallonpituuksilla. Myös diffuuserin oletetaan olevan ideaalinen ja valon kytkettyminen kuitukimppuun oletetaan olevan yhtäsuurta niin reunoilta, kuin diffuuserin keskeltäkin. Kaikki oletukset eivät tule pätemään, kuten edempänä huomataan.

Taulukkoon 2 on koottu DM150:n ja spektrografin sisään- ja ulostulorakojen mitat. Kaavoilla 5 ja 6 lasketut arvot sisäänmenoraon leveyden ollessa 5 mm on esitetty taulukossa 3. Lisäksi taulukkoon on koottu konvoluutiolla lasketut teoreettiset kaistanleveydet, jotka laskettiin kertomalla konvoluution  $FWHM$  näytetason resiprookkisella lineaarisella dispersiolla.

Taulukon 3 laskennalliset kaistanleveydet eivät vastaa täysin mitattuja vaan ovat jopa suurempia kuin mitatut. Eroa voidaan selittää mittauksissa käytetyllä diffuuserilla, sillä diffuuseri ei kytke reunoilleen tulevaa säteilyä yhtä tehokkaasti kuitukimppuun kuin keskeltä. Diffuuserille voidaan määrittää efektiivinen leveys, jonka levyisellä suorakaidella pyöreä diffuuseri voidaan korvata. Efektiivisen leveyden määrittäminen mittaustuloksista tehtiin seuraavasti. Kaavalla 6 lasketut kaistanleveydet yhdessä näytetason pisteessä piirrettiin sisäänmenoraon leveyden funktiona. Saatuihin kuvaajiin sovitettiin toi-

Taulukko 2: Spektrografin ja DM150:n raot.

| Rako                     | Leveys (mm)      | Korkeus (mm) |
|--------------------------|------------------|--------------|
| spektrografin sisäänmeno | 5                | 12           |
| D7 diffuuseri            | halkaisija 10 mm |              |
| DM150 rako 1             | 0,56             | 20           |
| DM150 rako 3             | 0,56             | 20           |

Taulukko 3: Mittaustuloksista lasketut efektiiviset aallonpituudet  $\lambda_{eff}$  ja kaistanleveydet  $\Delta\lambda$ , kun spektrografin sisäänmenoraon leveys on 5 mm.  $N$  on spektroradiometrin mittapään paikka näytetasolla,  $\lambda_{max}$  on mitattua maksimi-irradianssia vastaava aallonpituus ja  $FWHM$  on laskettu kaistanleveys.

| $N$ | $\lambda_{eff} / \text{nm}$ | $\lambda_{max} / \text{nm}$ | $\Delta\lambda / \text{nm}$ | laskettu $FWHM / \text{nm}$ |
|-----|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1   | 263,5                       | 260                         | 14,6                        | 14,0                        |
| 2   | 295,0                       | 294                         | 9,6                         | 13,2                        |
| 3   | 327,6                       | 327                         | 9,0                         | 12,2                        |
| 4   | 358,2                       | 358                         | 8,8                         | 11,2                        |
| 5   | 385,4                       | 385                         | 8,4                         | 10,2                        |
| 6   | 410,4                       | 411                         | 8,1                         | 9,2                         |
| 7   | 432,9                       | 433                         | 7,9                         | 8,3                         |
| 8   | 453,2                       | 453                         | 8,0                         | 7,5                         |
| 9   | 471,1                       | 472                         | 7,7                         | 6,9                         |
| 10  | 487,7                       | 487                         | 7,6                         | 6,4                         |

sen asteen yhtälö, jonka  $y$ -akselin leikkauspiste on kaistanleveys sisäänmenoraon ollessa infinitesimaalisen pieni. Diffuuserin efektiivinen leveys saadaan jakamalla interpoloimalla saatu kaistanleveys resiprookkisella lineaarisella dispersiolla. Taulukossa 4 on esitelty lasketut efektiiviset leveydet näytason pisteissä sekä efektiivisellä leveydellä lasketut kaistanleveydet. Taulukossa 4 on lisäksi kaavalla 6 lasketut kaistanleveydet  $\Delta\lambda$ . Tuloksia vertailemalla huomataan, että efektiivisellä leveydellä lasketut kaistanleveydet ovat lähempänä mittaustuloksia kuin taulukossa 3 olevat arvot. Taulukon 4 laskennalliset kaistanleveydet ovat systemaattisesti pienempiä kuin mittaustuloksista johdetut kaistanleveydet  $\Delta\lambda$ . Tämä tukee ajatusta efektiivisen leveyden käyttämiselle, sillä teorian perusteella laskettujen kaistanleveyksien tulee olla pienempiä kuin mittaustuloksien. Käytännön

mittauksessa systeemin epäideaalisuudet ovat mukana ja ne kasvattavat kaistanleveyden teoreettista arvoa suuremmaksi.

Taulukko 4: Jokaisessa näytetason mittauspisteessä interpoloidut kaistanleveydet ja niistä lasketut efektiiviset diffuuserin D7 leveydet.  $\Delta\lambda$  on mittaustuloksista kaavalla 6 laskettu kaistanleveys ja  $FWHM$  on laskettu konvoluutiolla käyttäen määritettyä efektiivistä leveyttä.

| $N$ | interpoloitu       | Efektiivinen | laskettu             |             |
|-----|--------------------|--------------|----------------------|-------------|
|     | kaistanleveys / nm | leveys / nm  | $\Delta\lambda$ / nm | $FWHM$ / nm |
| 1   | 14                 | 7,8          | 14,6                 | 14,0        |
| 2   | 8,7                | 5,2          | 9,6                  | 8,7         |
| 3   | 8,1                | 5,2          | 9,0                  | 8,1         |
| 4   | 7,4                | 5,1          | 8,8                  | 7,4         |
| 5   | 6,9                | 5,3          | 8,4                  | 7,0         |
| 6   | 6,2                | 5,2          | 8,1                  | 6,4         |
| 7   | 5,7                | 5,2          | 7,9                  | 6,1         |
| 8   | 5,3                | 5,5          | 8,0                  | 5,8         |
| 9   | 4,5                | 5,3          | 7,7                  | 5,4         |
| 10  | 4,2                | 5,8          | 7,6                  | 5,0         |

Kaistanleveys, joka osuu tutkittavaan näytepalaan, lasketaan seuraavasti. Verrataan sisäänmenoraon kuvaa  $w'$  ja näytekappaleen kokoa ja kerrotaan suurempaa resiprookkisella lineaarisella dispersiolla. Näytekappaleen koko tarkoittaa esim. puristustestissä puristavan piikin kärjen kokoa, tai venytyskokeessa venytettävän kappaleen leveyttä. Sisäänmenoraon kuvan leveys  $w'$  saadaan kertomalla sisäänmenoraon leveys  $w$  tangentiaalisella suurennoksella  $\chi_T$ , joka määritellään seuraavasti

$$\chi_T = \frac{w'}{w} = \frac{r^* \cos(a)}{r \cos(b)}, \quad (7)$$

missä  $r^*$  on näytekappaleen etäisyys hilan keskipisteestä,  $a$  on valon tulokulma hilalle,  $b$  on valon taittumiskulma hilalta ja  $r$  on sisäänmenoraon etäisyys hilan keskipisteestä. Johtuen kulma- ja etäisyysriippuvuuksista, muuttuu tangentiaalinen suurennos liikuttaessa näytetasolla. Tangentiaalisen suurennoksen arvot eri kohdissa näytetasoa on laskettu ja esitelty taulukossa 5.

Taulukko 5: Tangentiaalisen suurennoksen arvot kymmenessä näytetason pisteessä.

| $N$      | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\chi_T$ | 0.81 | 0.86 | 0.90 | 0.95 | 1.01 | 1.08 | 1.16 | 1.25 | 1.35 | 1.45 |

### 3.6 Ulostulon hajavallo-ominaisuudet

Ulostulon hajavallo on tärkeä ominaisuus vertailtaessa keskenään monokromaattoreita ja spektrografeja. Mitä suurempi hajavalon vaimennus, sitä parempi laite. Ideaalisen laitteen ulostulossa on ainoastaan kyseiseen ulostulon kohtaan liittyvä aallonpituus. Kaiken muun havaitun säteilyn tulisi koostua ainoastaan ympäristön lämpösäteilystä. Käytännön laitteessa sisäiset heijastukset koteloinnista, hilan epäideaalisuudet ja sironta hilan pinnasta aiheuttavat hajavalloa [12].

Kuvassa 15 on esitetty laitteen ulostulosta mitattuja spektrejä aallonpituusalueella 250 nm - 825 nm. Mittaukset suoritettiin sisäänmenoraon arvoilla 3 mm ja 6 mm kahdessa kohdassa näytetasoa. Tuloksista nähdään selvästi, kuinka hajavalon määrä kasvaa sisäänmenoraon suurentuessa. Punaisella piirretyissä spektreissä, joiden maksimi irradianssit ovat 260 nm kohdalla, on selviä spektrikomponenttejä aallonpituuksilla 350 nm ja 410 nm. Nämä komponentit aiheutuvat todennäköisesti hajavalosuojista, joiden tarkoitus on absorboida negatiivisen kertaluvun diffraktio. Suojalevyt on tehty 1,5 mm paksusta alumiinista ja levyjen etureunat heijastavat säteilyä ulostulorakoon.

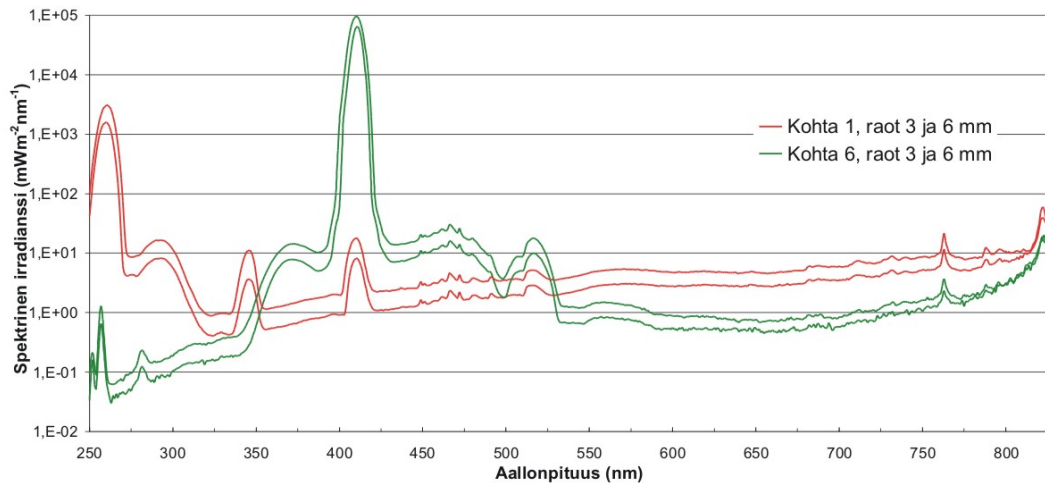
Spektrikomponentti aallonpituudella 520 nm, joka havaitaan molemmissa mittauskohdissa, aiheutuu ensimmäisen kertaluvun hajavalosuojasta. Heijastuksen aiheuttava hajavalosuojia on kuvassa 9 spektrografin oikeassa laidassa oleva alimmainen alumiinilevy. Kyseisen hajavalosuojan reuna on lähellä näytetasoa, mikä edesauttaa vihreän valon kytkeytymistä mittaukseen. 520 nm spektrikomponentti on voimakkaampi kohdassa 6 kuin kohdassa 1, sillä etäisyys hajavalosuojasta kohtaan 6 on lyhyempi. Muut neljä ensimmäisen kertaluvun hajavalosuojaa eivät aiheuta spektrikomponentteja näytetasolle, vaan toimivat suunnitellulla tavalla.

Spektrikomponentti 760 nm kohdalla, joka havaitaan molemmissa mittauskohdissa, ei johdu koteloinnista. Samanlainen spektrikomponentti oli havaittavissa ilman kotelointia mitatussa hajavalospektrissä. Syynä voi olla huoneessa palava punainen valo, esimerkiksi lampun tehonlähteen näytö. Yli 800 nm aallonpituuksilla spektrinen irradianssi kasvaa selvästi. Todennäköisin aiheuttaja on koteloinnin heijastavuuden kasvu yli 800 nm aallonpituuksilla. Musta eloksointi ei ole täysin musta siirryttäessä infrapuna-aallonpituuksiin.

Mittauskohdassa 6 on havaittavissa spektrikomponentti aallonpituudella 256 nm. Tämän aiheuttaa hilalta tuleva toisen kertaluvun diffraktio. Toisinsanoen lyhyet aallonpituudet laskostuvat pidempien aallonpituuksien päälle. Ilmiö voimistuu siirryttäessä näytetasolla pidempiin aallonpituuksiin. Tarkasti ottaen toisen kertaluvun diffraktion aallonpituus on puolet ensimmäisen kertaluvun diffraktion aallonpituudesta. Tällöin kohdassa 6 tulisi olla spektrikomponentti aallonpituudella 205,5 nm, joka on puolet aallonpituudesta 411 nm. Käyttämämme spektrometri Bentham DM150:n kalibrointi alkaa 250 nm:stä, joten emme havaitse alle 250 nm spektrikomponentteja. Yksittäinen aallonpituus kuitenkin leviää äärelliselle leveydelle näytetasossa. Tämän takia havaitsemme 256 nm aallonpituutta paikassa, jossa sen ei teorian mukaan kuuluisi olla.

Näkyvän valon alueella mittauskohtien 1 ja 6 välillä on systemaattinen ero irradiansseissa. Näkyvän valon spektrinen irradianssi mittauskohdassa 1 on noin viisinkertainen verrattuna mittauskohtaan 6. Tämä johtuu spektrografin geometriasta, sillä osa näkyvästä valosta karkaa takaisin hajavalosuojista juuri näytetason vasempaan reunaan.

Laitteistolla saavutettu hajavalon vaimennus  $10^4$  on samaa suuruusluokkaa kuin kaupallisilla yksöismonokromaattoreilla, vaikka hajavalon vaimennus ei ollut tärkeimpiä vaatimuksia laitteistoa suunniteltaessa.



Kuva 15: Laitteiston ulostulosta mitatut spektrit aallonpituusalueella 250 nm - 825 nm. Spektrit mitattiin näytetason kohdissa 1 ja 6 sisäänmenoraioilla 3 mm ja 6 mm.

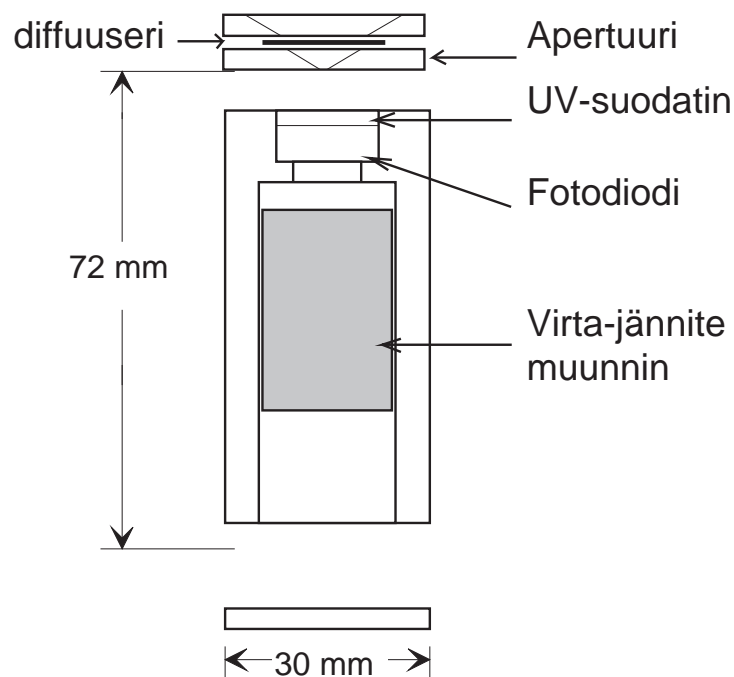
## 4 Oheislaitteet näytetason mittauksiin

### 4.1 DAQ-laitteisto

Laitteistoon kuuluvia UV-detektoria ja lämpömittaria luetaan tietokoneen USB-väylään (Universal Serial Bus) kiinnitettävällä DAQ-laitteella. Datankeruulaite on National Instruments:n USB-6009, josta UV-detektori sekä lämpömittari saavat käyttöjännitteensä 0-5 V. Labview-ohjelmisto tallentaa mitatut irradianssit sekä lämpötilat, mikä mahdollistaa lampun irradianssitason ja näytteen lämpötilan seurannan.

### 4.2 UV-detektori

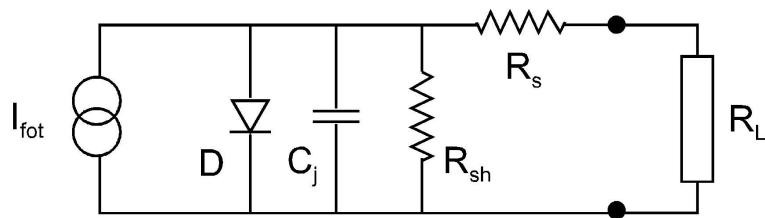
Laitteistoon rakennettu UV-detektori on esitetty kuvassa 16. Detektori koostuu fotodiodista, virta-jännitemuuntimesta, diffuuserista, UV-suodattimesta ja alumiinista sorvatus- ta koteloinnista. Diffuuserin ja UV-suodattimen välissä olevan apertuurin halkaisija on 3 mm. Detektorista saadaan jännitesignaali 0-5 V, joka on verrannollinen fotodiodille tulevaan säteilytehoon.



Kuva 16: UV-detektorin rakenne.

### 4.2.1 Fotodiodi

Fotodiodi on puolijohdekomponentti, joka muuttaa puolijohdeiden rajapinnalle tulevan optisen säteilyn sähkövirraksi. Sähkövirran tuotto perustuu ilmiöön, jossa fotoni virittää puolijohteen valenssivyön elektronin johtavuusvyölle. Kun virittäminen tapahtuu P- ja N-tyyppin puolijohteen rajapinnalla eli tyhjennysalueella, ajautuvat elektronit potentiaalieron takia N-tyyppin puolelle ja vastaavasti aukot ajautuvat P-puolelle. Kun puolijohdeet yhdistetään ulkoisella piirillä, havaitaan piirissä sähkövirta. Tässä työssä käytettiin fotodiodia UV-35, jonka valmistaja on UDT Sensors. Diodi on ultraviolettisäteilyn detektointiin tarkoitettu 'UV-enhanced' malli. Fotodiodin sähköinen sijaiskytkentä on esitetty kuvassa 17.



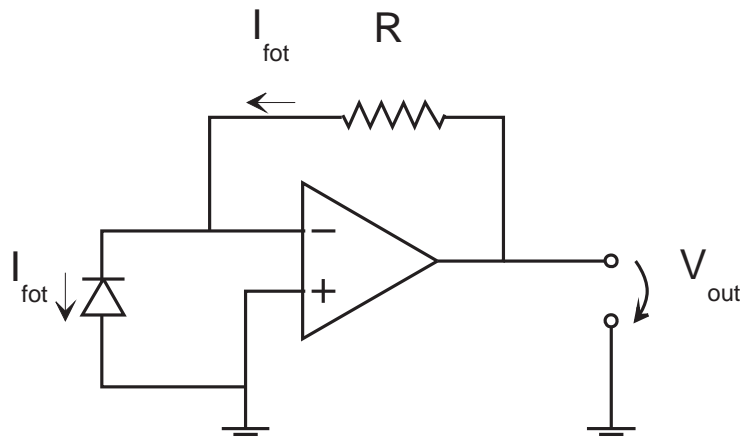
Kuva 17: Fotodiodin sijaiskytkentä, missä  $I_{\text{fot}}$  on optisen säteilyn aiheuttama virta eli fotovirta,  $D$  on diodi,  $C_j$  on fotodiodin liitoskapasitanssi,  $R_{sh}$  ja  $R_s$  ovat vastaavasti fotodiodin rinnakkaisresistanssi ja sarjaresistanssi.

Koska fotodiodi on rakenteeltaan PN-diodi, on sen jännite-virta riippuvuus samanlainen kuin normaalilla diodilla [17, 18]. Mitattaessa fotodiodin virtaa, tulee fotodiodin yli oleva jännite pitää vakiona, jotta fotodiodin vaste tulevaan säteilyyn säilyy lineaarisena. Fotodiodien lineaarisuus on osoitettu mittausten perusteella muunmuuassa lähteessä [19].

### 4.2.2 Transimpedanssivahvistin

Fotodiodien virran mittaamiseen käytetään virta-jännitemuunninta eli transimpedanssivahvistinta, joka muuntaa sisääntulevan virran jännitteeksi vahvistimen ulostuloon. Kuvassa 18 on esitetty transimpedanssivahvistimen yksinkertaistettu kytkentä. Kuvan 18 kytkennässä fotodiodi näkee operaatiovahvistimen aiheuttaman virtuaalisen oikosulun ja diodin tuottama virta muuttuu jännitteeksi vastuksen  $R$  yli. Käyttämämme operaatiovahvistin on Analog device:n AD8552AR, joka toimii yksipuolisella käyttöjännittellä 0-5 V.

Käyttöjännitteet saadaan DAQ-laitteesta. Kuvasta 18 poiketen rakentamassamme vahvistimessa käytetään takaisinkytkentävastuksen rinnalla kondensaattoria  $C$ , joka kaventaa vahvistimen taajuuskaistaa sekä vakauttaa kytkentää. Vahvistimessa käytetyt takaisinkytkentävastus  $R$  ja takaisinkytkentäkondensaattori  $C$  ovat arvoiltaan vastaavasti 150 k $\Omega$  ja 1 nF.



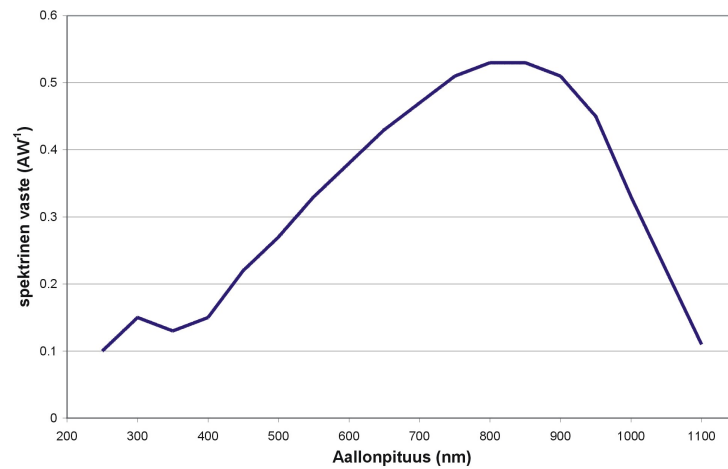
Kuva 18: Transimpedanssivahvistimen kytkentä.

#### 4.2.3 Diffuuseri ja UV-suodatin

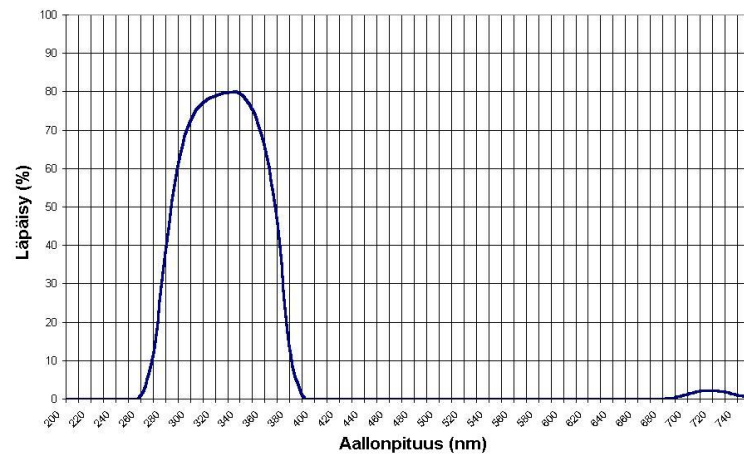
Diffuuserin tarkoitus on parantaa UV-detektorin kulmavastetta. Jos kuvan 16 mukaisella UV-detektorilla mitataan säteilyn irradianssia näytetasossa ilman diffuuseria, ei säteily tule kohtisuoraan fotodiodin pintaan. Lisäksi geometriset häviöt aiheuttaisivat lisää poikkeamaa ideaalisesta kulmavasteesta. Detektorin kulmavasteen mittaus esitellään kappaleessa 4.2.4. Käyttämämme diffuuserit on leikattu 0,5 1,0 ja 1,6 mm paksuista PTFE eli Teflon levyistä, jotka hankittiin Etola-yhtiöstä. Leikatun PTFE:n pinta karhennettiin hiomapaperilla molemmiin puolin ennen asennusta detektoriin.

UV-suodattimen tehtävä on suodattaa pois mitattavasta säteilystä aallonpituudet, jotka eivät kuulu mittaustaistalle. Käyttämämme fotodiodin UV-35 spektrinen vaste on esitetty kuvassa 19 ja UV-suodattimen Hoya U-340:n läpäisy esitetään kuvassa 20. Fotodiodin spektrisen vasteen maksimi on noin 850 nm:n kohdalla ja vaste UV-alueella on noin kolmasosa maksimista. Fotodiodin suuri herkkyys näkyvällä valolla saattaisi aiheuttaa virhettä UV-mittaukseen ilman suodatusta, koska hajavalosuojista huolimatta spektrografin ulostuloon tulee myös näkyvää valoa.





Kuva 19: Fotodiodin UV-35 spektrinen vaste [20].

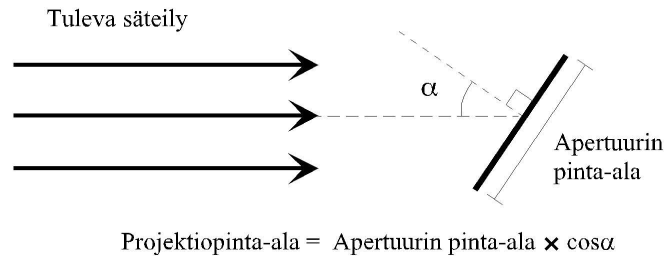


Kuva 20: Hoya UV-304 suodattimen transmittanssi aallonpituusalueella 200-750 nm [21].

#### 4.2.4 UV-detektorin kulmavaste

Kulmavasteen mittauksella selvitetään mittalaitteen näyttämän kulmariippuvuutta. Mittarin, jonka valoa keräävänä komponenttina toimii ideaalinen diffuuseri, näyttämä pienenee kuten kosini valon tulokulman ja diffuuserin normaalin välisen kulman kasvaessa. Kulmavasteen riippuvuus valon tulokulman kosinista johtuu yksinomaan geometriasta,

mitä kuva 21 selventää. Normaalisti puhutaankin mittarin kosinivasteesta ja siitä, kuinka paljon mitattu vaste poikkeaa ideaalisesta kosinivasteesta.



Kuva 21: Kulmavaste.

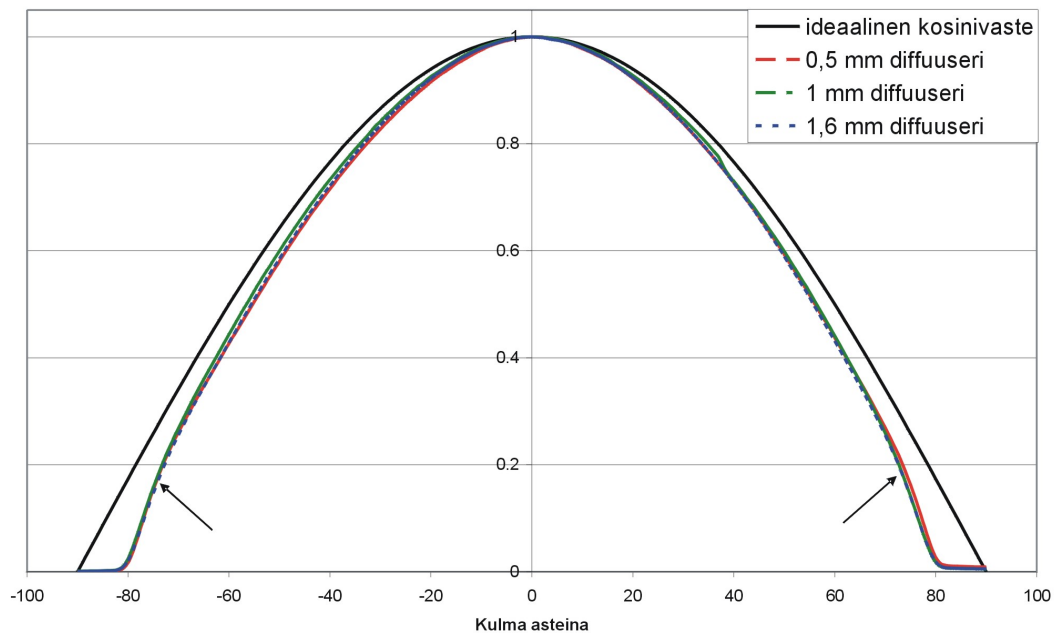
Kulmavasteen mittausta suoritettiin kiinnittämällä detektori kääntöpöydälle ja mittaamalla detektorin antama signaali usealla eri  $\alpha$ :n arvolla. Mitatut kulmavasteet usealla eri-paksuisella diffuuserilla on esitetty kuvassa 22. Detektorin kiinnityksessä huomioimme, että käännettäessä detektoria diffuuserin keskipiste pysyy paikallaan, toisin sanoen se on pyörähdysakselilla. Säteilyn lähteenä käytimme Sylvania Blacklight-Blue F18W/BLB-T8 UV-putkea. UV-putken ja detektorin väliin sijoitettiin noin 10 mm halkaisijaltaan oleva apertuuri ja loput putkesta peitettiin mustalla pahvilla ja samenttikankaalla. Detektorin etäisyys apertuurista oli 44 cm.

Signaali muutettiin Vinculum SP042 virta-jännitemuuntimella jännitteeksi, joka mitattiin Hewlett Packard 3458A yleismittarilla. Koko mittausta suoritettiin Labview-ohjelmalla, joka ohjasi sekä kääntöpöytää että luki arvoja yleismittarista.

Kuvassa 22 on nuolilla merkity kohdat, joissa kulmavasteessa on selvä muutos. Tämän aiheuttaa detektorin geometria, sillä diffuuseri on 3 mm syvyydessä etureunaan nähden. Käännettäessä noin  $75^\circ$ , alkaa diffuuseri jäämään etureunan varjoon. Kuvan 22 tuloksista voidaan päätellä, että diffuuserin paksuuden kasvattaminen suuremmaksi kuin 0,5 mm, ei paranna detektorin kulmavastetta. Paksumpi diffuuseri ainoastaan vaimentaa fotodiodin näkemää näkemää säteilyä ja heikentää signaalia. Koska emme tarvinneet vaimennusta, valitsimme 0,5 mm paksun diffuuserin.

#### 4.2.5 UV-detektorin irradianssivaste

UV-detektorin irradianssivaste mitattiin lukemalla detektorin virta-jännitemuuntimen ulostulojännite  $V_o$  kuudella näytetason irradianssin arvolla. Käyttämämme yleismittari oli HP



Kuva 22: UV-detektorin mitatut kulmavasteet 0,5, 1, ja 1,6 mm paksuisilla PTFE-levydiffuusereilla.

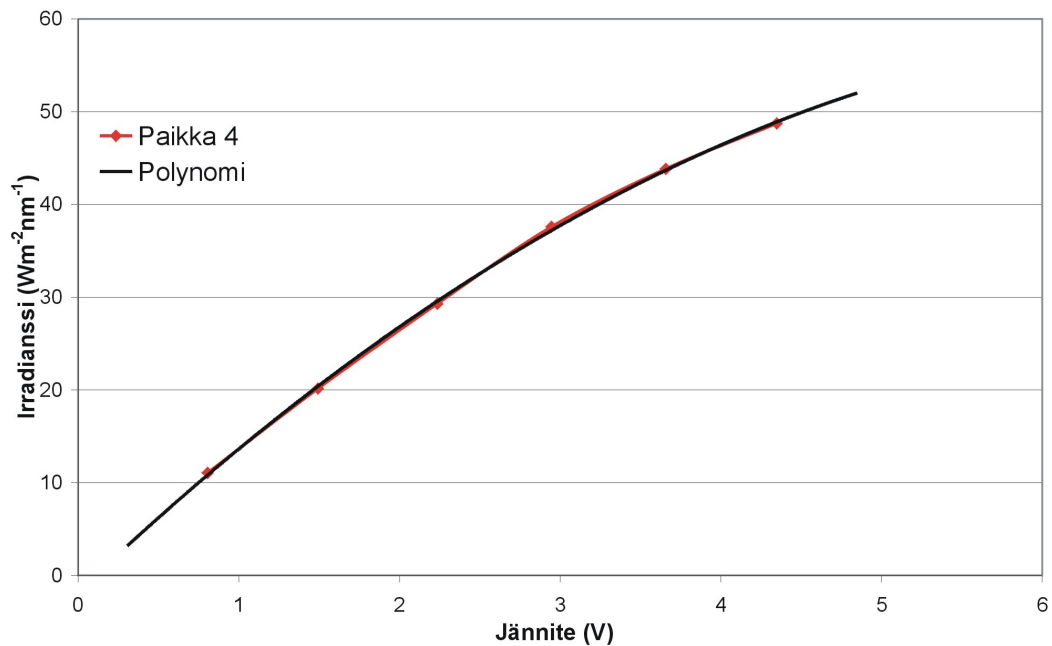
3458A. Irradianssia säädetään muuttamalla spektrografin sisäänmenoraon leveyttä, kuten kuvasta 12 nähdään. Mittaus toistettiin kuudessa näytealueen kymmenestä kohdasta ja mittaustulokset näytealueen kohdassa 4 on esitelty kuvassa 23. Loput mittaustulokset on kerätty liitteeseen A. Johtuen detektorissa olevasta UV-suodattimesta, ei detektorilla havaita irradianssia kuin neljässä kohdassa näytetasoa. Nämä paikat ovat 2, 3, 4 ja 5. Kuvan 23 tuloksiin on sovitettu toisen asteen käyrä, jonka yhtälö on

$$E = -1,1208V_o^2 + 16,53V_o - 1,7735, \quad (8)$$

missä  $E$  on irradianssi yksiköissä ( $\text{Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}$ ) ja  $V_o$  on detektorin ulostulojännite voltteina. Laskettaessa tietyn mittauspisteen kohdalla olevaa irradianssia, tulee laskuissa käyttää sen mittauskohdan tuloksiin sovitettua yhtälöä.

Teoreettisesti fotodiodin vaste on lineaarinen tulevaan säteilytehoon. Mittausten mukaan suurilla irradianssin arvoilla rakentamamme UV-detektori ei kuitenkaan ole lineaarinen. Fotodiodin maksimifotovirta mittausten perusteella on noin  $30 \mu\text{A}$  ja valmistajan ilmoittama saturaatiovirta fotodiodille on  $100 \mu\text{A}$ . UV-detektorin epälineaarisuus ei kokonaan johdu lähelle saturaatiovirtaa kasvavasta fotovirrasta, sillä jokaisessa mittaus-

pisteessä epälineaarisuus on havaittavissa. Tosin ei yhtä selvänä kuin kuvassa 23. Epälineaarisuuden saattaa aiheuttaa myös spektrometrin valonmonistinputki, joka voi saturoitua suurilla irradianssin arvoilla.



Kuva 23: UV-detektorin mittaama irradianssi detektorin ulostulojännitteen funktiona aallonpituudella 358 nm (näytetason kohdassa 4) sekä mittauspisteisiin sovitettu polynomi.

#### 4.2.6 Epävarmuusanalyysi

Epävarmuusanalyysi on laskettu irradianssille, kun sitä mitataan UV-detektorilla. Analyysissä huomioon otetut epävarmuuslähteet ovat UV-detektorin  $x$ -suuntainen aseointi, DAQ-laitteisto ja lampun epästabiilisuuden ja UV-detektorin yhdessä aiheuttama epävarmuus.

UV-detektorin  $x$ -suuntainen aseointi suoritetaan kahdella ruuvilla, millä detektorin asentamisen uusittavuus on hyvä. Arvioin detektorin  $x$ -suuntaiseksi tarkkudeksi 0,5mm. Epävarmuuslaskuissa käytän jälleen kohdassa 3.1 mitattujen spektristen irradianssien mittaustuloksia.  $X$ -suuntaisen aseoinnin aiheuttama suhteellinen epävarmuus on suurimmillaan mitattaessa ensimmäisessä mittauspisteessä, kohdassa 1 näytetasolla. Suhteellinen epävarmuus on kuitenkin tasaisesti noin 1 % suuruinen toisissa näytealueen

Taulukko 6: UV-detektorilla suoritettun irradianssimittauksen epävarmuus.

| Epävarmuuskomponentti              | Suhteellinen standardiepävarmuus (%) |
|------------------------------------|--------------------------------------|
| Lampun stabiilius                  | 0,27                                 |
| UV-detektorin $x$ -suuntaus        | 3,23                                 |
| Tiedonkeruulaitteisto              | 3,42                                 |
| Yhdistetty standardiepävarmuus     | 4,7                                  |
| Laajennettu epävarmuus ( $k = 2$ ) | 9,4                                  |

kohdissa.

UV-detektorissa olevan virta-jännitemuuntimen aiheuttama epävarmuus on pieni verrattuna muihin tekijöihin sillä suurin muunnettava virtasignaali on noin  $30 \mu\text{A}$ . Tällöin signaali-kohinasuhde  $\frac{S}{N}$  muuntimen ulostulossa on noin 109 dB. Pienillä virroilla signaali-kohinasuhde huononee, mutta tällöin suurin epävarmuus aiheutuu muuntimen ulostulojännitteen lukemistarkkuudesta.

Tiedonkeruulaitteiston epävarmuus muodostuu sen absoluuttisesta jännitteen lukutarkkuudesta, joka valmistajan mukaan on normaalisti 14,7 mV, sekä 13 bittisen AD-muunnoksen tarkkuudesta. Jännitteen mittausta tapahtuu maapotentiaalin ja signaalin välillä, jolloin AD-muunnoksen tarkkuus on  $\frac{20\text{V}}{2^{13}} = 2,4 \text{ mV}$ . Suhteellista epävarmuutta laskettaessa käytän jännitesignaali arvoa 500 mV. Kun UV-detektorin ulostulojännite on yli 500 mV, on jännitteen mittauksen epävarmuus pienempi kuin tässä laskettu epävarmuus.

Ksenonlampun säteilytehon stabiilius mitattiin UV-detektorilla. UV-detektori laitettiin näytealueen kohtaan 4, josta saadaan suurin signaali. UV-detektorin ulostulojännite mitattiin HP 34401A yleismittarilla noin sekunnin välein, kunnes näytepisteitä oli 1200 kpl. Mittaustulos on esitetty liitteessä B. Mittaustuloksista laskettiin keskiarvon keskihajonta, jota käytetään jännitteen standardiepävarmuutena sekä keskiarvo. Irradianssin epävarmuus saadaan laskemalla yhtälön 8 osittaisdifferentiaali jännitteen suhteen. Lopullinen suhteellinen standardiepävarmuus on esitetty taulukossa 6.

Lisäksi epävarmuutta aiheuttavat mittalaitteena käytettyjen Bentham D150:n, yleismittari HP 3458A:n ja virta-jännitemuunnin Vinculum SP042 epävarmuudet. Nämä epävarmuudet on kuitenkin oletettu pieniksi verrattuna muihin tässä kappaleessa esiteltyihin epävarmuuksiin.

### 4.3 Lämpömittari

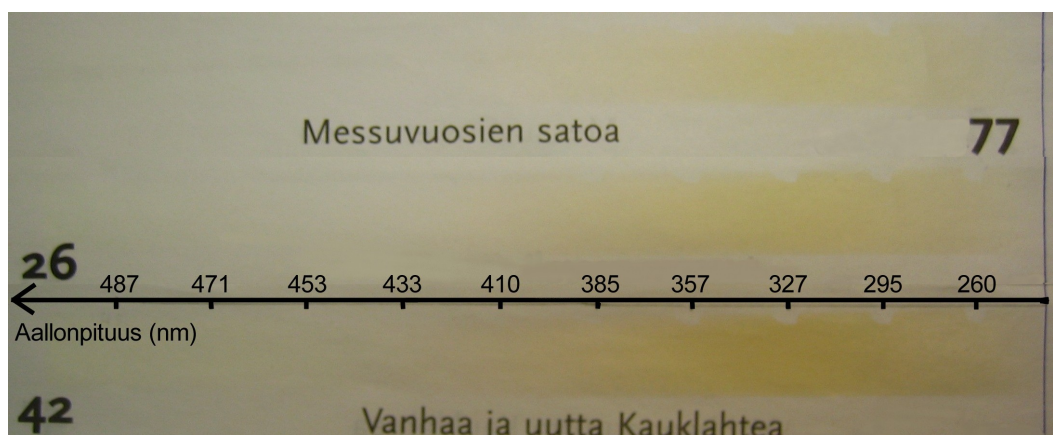
Lämpötilaa näytteen läheisyydessä seurataan Analog Device:n TMP37 lämpötilasensorilla. Sensori antaa ulostuloonsa lämpötilaan suoraan verrannollisen jännitteen, jonka lämpötilariippuvuus on  $20 \text{ mV}/^{\circ}\text{C}$ . Lämpötilassa  $25^{\circ}\text{C}$  on anturin ulostulojännite  $500 \text{ mV}$ . Lämpötilasensori toimii käyttöjännitteillä  $0\text{--}5 \text{ V}$ , jotka saadaan DAQ-laitteesta.

## 5 Testivanhennukset

### 5.1 Sanomalehtipaperi

Testasimme laitteistoa vanhentamalla sanomalehtipaperia 1-, 2- ja 4:n tunnin ajan. Spektrografin sisäänmenorako oli 5 mm koko säteilytyksen ajan. Valokuva, jossa kaikki kolme vanhennettua paperia ovat allekkain, on esitelty kuvassa 24. Jo yhden tunnin säteilytys aiheuttaa paperissa selvästi havaittavan kellastumisen. Voimakkainta kellastuminen on aallonpituuksilla 300 - 350 nm. Arvioitaessa vahingollisinta aallonpituutta, tulee huomioida irradianssin muuttuminen aallonpituuden mukana. Jos kellastumisen maksimi näyttäisi olevan aallonpituudella 320 nm, on vahingollisin aallonpituus hieman lyhyempi kuin 320 nm. Tämä johtuu siitä, että irradianssi ja näytteen saama kokonaisannos pienenevät aallonpituuden lyhentyessä.

Kirjallisuustutkimuksen perusteella paperin kellastumista aiheuttavat aallonpituudet 330 - 360 nm. Lisäksi aallonpituusalueella 360 - 380 nm paperissa voidaan havaita kirkastumista. Silmämääräisessä analyysissä tetatussa paperissa ei ollut havaittavissa kirkastumista.

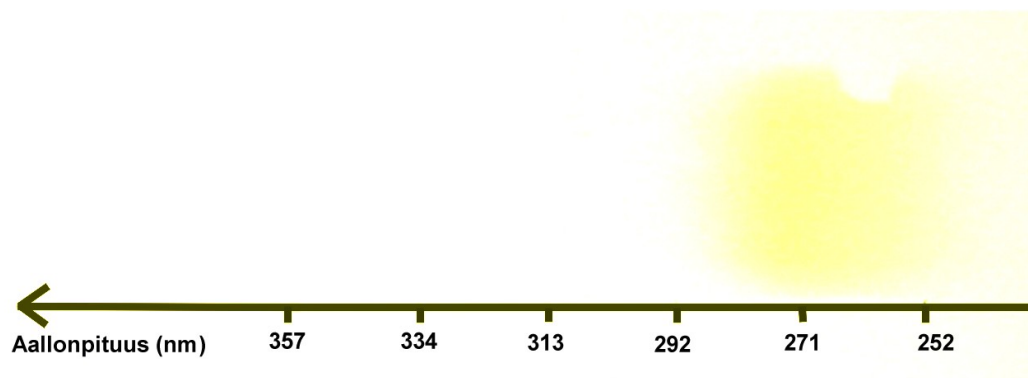


Kuva 24: Vanhennettu sanomalehtipaperi. Paperit ovat olleet vanhennuksessa ylhäältä alkaen 1, 2 ja 4 tuntia.

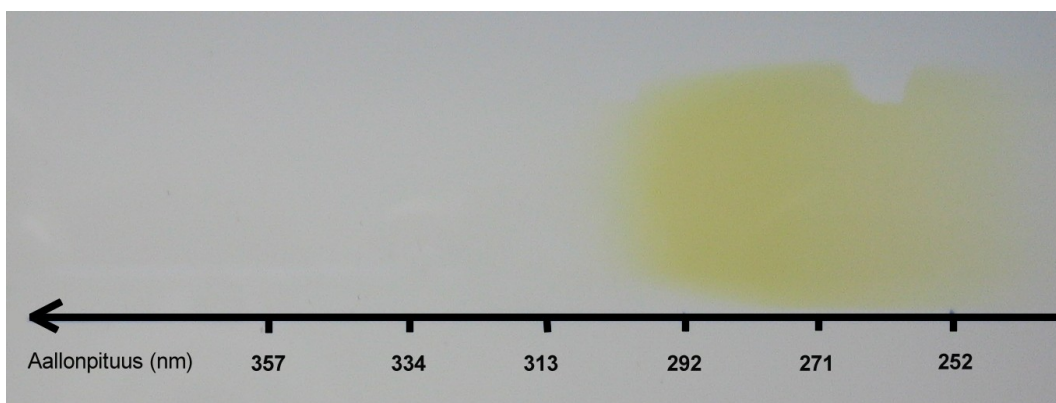
### 5.2 Polystyreeni

Toinen vanhennettu materiaali oli polystyreeni (PS). Etolasta hankittiin 2 mm paksuista valkeaa polystyreenilevyä, joka leikattiin sopivan kokoiseksi. Tässäkin vanhennuksessa

sisäänmenorako oli 5 mm. Polystyreenissä havaittiin kellastuminen kuten sanomalehti-paperissa, mutta kellastumisen PS:ssä aiheuttaa tarkemmin rajattu aallonpituusalue. Valokuvat PS:n kellastumisesta on esitelty kuvissa 25 ja 26. Kuvaa 25 on käsitelty kuvanmuokkausohjelmalla, jotta kellastuminen saatiin paremmin esille. Kellastuminen alkaa alle 290 nm aallonpituuksilla ja altistusajan kasvaessa myös aallonpituudet alle 300 nm kellastuttavat. Kirjallisuudesta löydetyn tiedon mukaan [1] polystyreenin kellastuminen tapahtuu aallonpituuksilla 330-300 nm maksimin ollessa 319 nm kohdalla. Näissä testeissä oli käytetty boorisilikaattilasiasia poistamaan alle 290 nm aallonpituudet, jotta testit vastaisivat paremmin luonnollista altistusta. Tehtyjen kokeiden perusteella ei PS:ssä havaittu silminnähtävää kellastumista yli 300 nm aallonpituuksilla. Mahdollinen syy on testatussa PS:ssä olevat suoja-aineet, joilla estetään auringonvalon aiheuttama kellastuminen.



Kuva 25: 9 tuntia vanhennettu polystyreeni.



Kuva 26: 28 tuntia 21 minuuttia vanhennettu polystyreeni.



## 6 Yhteenveto

Tässä työssä rakennettiin ja karakterisoitiin laitteisto, jolla voidaan vanhentaa materiaaleja UV-säteilyn eri aallonpituuksilla. Laitteistolla testivanhennettiin sanomalehtipaperia sekä polystyreeniä. Testivanhennuksilla saavutettiin rohkaisevia tuloksia ja laitteiston toimivuus todettiin hyväksi.

Laitteistosta määritettiin kaistanleveys, maksimi-irradianssit ja aallonpituuksien paikat näytetasolla. Laitteistosta mitatut spektriset irradianssit ovat moninkertaiset verrattuna auringon spektriseen irradianssiin.

Tulevaisuuden kehityskohteita laitteistossa on muunmuassa UV-detektorin parantaminen siten, että sillä voidaan mitata säteilyä välillä 250 nm - 500 nm. Ratkaisu on käyttää laajakaistaisempaa suodatinta tai mahdollisesti ottaa suodatin kokonaan pois. Näytteen kiinnitysmekanismeja tulee jatkokehittää siten, että näytteet voidaan asentaa venytykseen.

Kaukaisempia kehityskohteita laitteistolle ovat näytteen lämpötilan ja suhteellisen kosteuden stabilointi. Myös uuden hilan tilaaminen on mahdollista, jos halutaan tutkia tarkemmin jonkin kapean aallonpituusalueen vaikutuksia.

Rakennetulla laitteistolla on monia etuja verrattuna olemassa oleviin tekniikoihin ja menetelmiin. Laitteisto on huomattavasti pienempi kuin johdannossa esitelty japanilaisten rakentama säteilytin. Rakentamamme laitteisto voidaan sijoittaa tukevalle pöydälle normaaliin huoneistoon. Ainoa vaatimus sijoituspaikalle on tehokas ilmanvaihto, sillä lamppu kehittää otsonia ja lämmittää huoneistoa. Otsonin aiheuttamasta ongelmasta päästään tarvittaessa eroon korvaamalla lamppu otsonivapaalla lampulla. Hyötysuhteeltaan rakennettu laitteisto on huomattavasti parempi verrattuna suodattimien ja integroivan pallon käyttöön. Tällöin samantehoisesta lampusta saadaan näytteen pinnalle enemmän säteilyä ja käyttökustannukset ovat alhaisemmat.

Kokonaisuudessaan tässä työssä rakennettu laite on ainutlaatuinen, eikä vastavaa laitteistoa ole kaupallisesti saatavilla. Rakennuskustannuksien osalta laitteisto on täysin kilpailukykyinen markkinoilla olevien aurinkosimulaattoreiden kanssa. Tässä työssä esiteltyjen testivanhennusten jälkeen laitteistolla on vanhennettu projektin yritysosapuolien toimittamia materiaalinäytteitä. Nämä vanhennukset osoittivat laitteiston irradianssitasot riittäviksi ja kannustavat laitteiston jatkokehitystä. Laitteiston jatkokäyttö näyttää, kuinka suureksi laitteen tieteellinen tai kaupallinen merkitys kasvaa.

## Viitteet

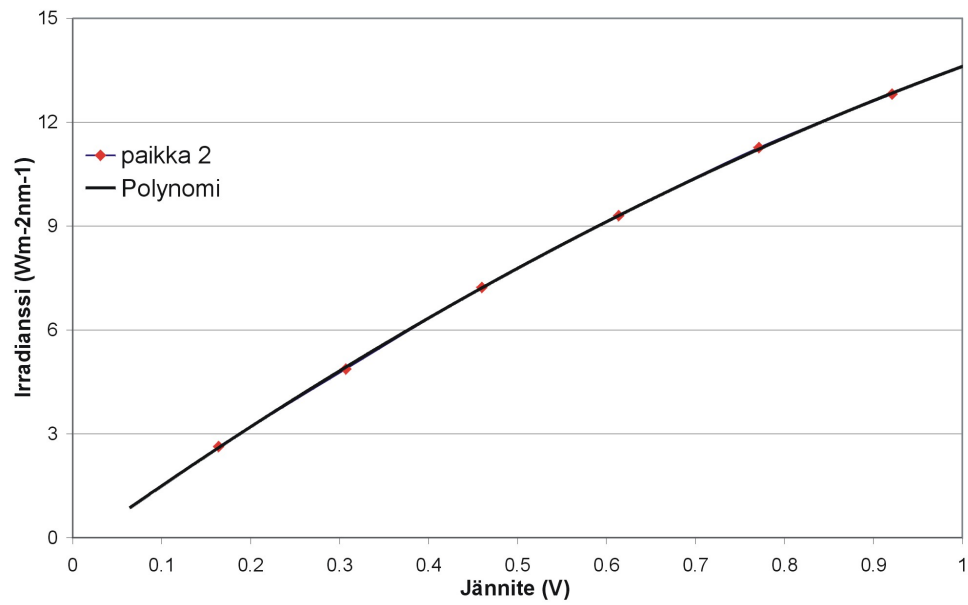
- [1] A. L. Andrady, *Plastics and the Environment*. John Wiley & Sons, 2003.
- [2] *Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials*, Annual Book of ASTM Standards, Volume: 14.04, ASTM G150–05a.
- [3] Internet-sivut, Atlas Material testing, <http://www.atlas-mts.com>, Kesäkuu 2006.
- [4] *Effects of Spectral UV on Degradation of Acrylic-Urethane Coatings*, October 30–November 1 2002, reprinted from the Proceedings of the 80th Annual Meeting of the Program of the FSCT, Federation of Societies for Coatings Technology.
- [5] L. Andrady, J. E. Pegram, and N. D. Searle, “Wavelength sensitivity of enhanced photodegradable polyethylenes, ECO, and LDPE/MX,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 62, pp. 1457–1463, 1996.
- [6] *Standard Practice for Determining the Activation Spectrum of a Material (Wavelength Sensitivity to an Exposure Source) Using the Sharp Cut-On Filter or Spectrographic Technique*, Annual Book of ASTM Standards, Volume: 14.04, ASTM G178–03.
- [7] J. Chin, E. Byrd, N. Embree, J. Garver, B. Dickens, T. Finn, and J. Martin, “Accelerated UV weathering device based on integrating sphere technology,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 75, November 2004.
- [8] M. Watanabe, M. Furuya, Y. Miyoshi, Y. Inoue, I. Iwahashi, and K. Matsumoto, “Design and performance of the okazaki large spectrograph for photobiological research,” *Photochem. Photobiol.*, vol. 36, pp. 491–498, 1982.
- [9] Internet-sivut, Newport Corporation, <http://www.newport.com>, Kesäkuu 2006.
- [10] C. Palmer, *Diffraction grating handbook*, 5th ed. Thermo RGL, Richardson grating laboratory, 2002.
- [11] Manuaali, *Water recirculator HAAKE WKL 26*, Thermo Electron Corporation.
- [12] E. P. Erwin G. Loewen, *Diffraction gratings and applications*. Marcel Dekker, 1997.

- [13] M. P. Chrisp, "Aberration-corrected holographic gratings and their mountings," in *Applied Optics and Optical Engineering*, J. C. Wyant and R. R. Shannon, Eds., 1987, vol. X, pp. 391–454.
- [14] "The optics of spectroscopy - a tutorial by J.M. Lerner and A. Thevenon," Horiba Jobin Yvon, <http://www.jobinyvon.com/usadivisions/oos/index.htm>, Kesäkuu 2006.
- [15] Internet-sivut, Holograte JSC, <http://www.holograte.com>, Kesäkuu 2006.
- [16] P. Kärhä and J. Hovila, *Quality Manual of Spectral Irradiance Measurements*, 21/12/2005, Metrology Research Institute, Helsinki University of Technology.
- [17] Internet-sivut, Hamamatsu Photonics K.K., <http://www.hamamatsu.com>, Kesäkuu 2006.
- [18] J. Sinkkonen, *Puolijohdeteknologian perusteet*. Elektronifysiikan laboratorio, Sähkö- ja tietoliikennetekniikka, Teknillinen Korkeakoulu, 1996.
- [19] T. Kübarsepp, A. Haapalinna, P. Kärhä, and E. Ikonen, "Nonlinearity measurements of silicon photodetectors," *Appl. Opt.*, vol. 37, May 1998.
- [20] Internet-sivut, OSI Optoelectronics Inc, <http://www.udt.com/index.html>, Kesäkuu 2006.
- [21] Internet-sivut, Newport industrial glass Inc, <http://www.newportglass.com/hoycat.htm>, Kesäkuu 2006.

## 7 Liitteet

### A

UV-detektorin ulostulojännitteet irradianssin funktiona näytealueen paikoilla 2, 3 ja 5. Kaavoissa 9, 10 ja 11 irradianssin  $E$  yksikkö on  $\text{Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}$  ja ulostulojännite  $V_o$  on voltteja.



Kuva 27: UV-detektorin ulostulojännite aallonpituudella 295 nm (näytealueen kohdassa 2).

Yhtälö 9 vastaa paikkaa 2 näytetasolla.

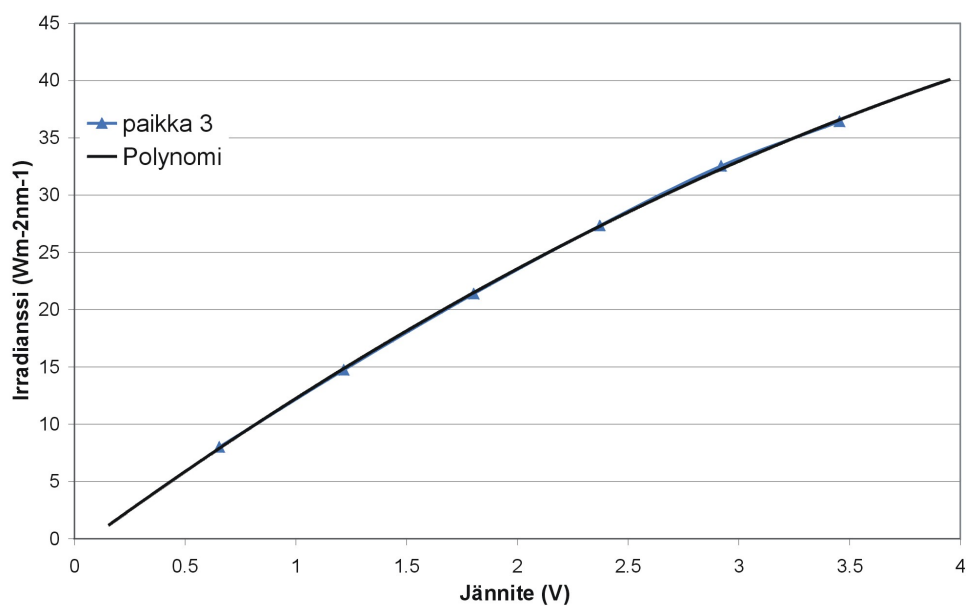
$$E = -4,49V_o^2 + 18,398V_o - 0,296 \quad (9)$$

Yhtälö 10 vastaa paikkaa 3 näytetasolla.

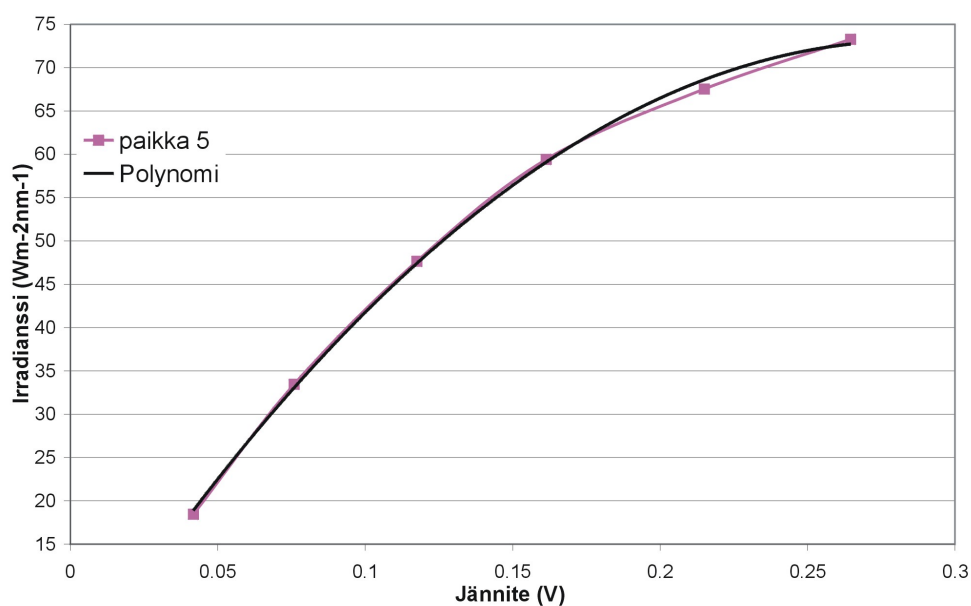
$$E = -0,9669V_o^2 + 14,217V_o - 0,987 \quad (10)$$

Yhtälö 11 vastaa paikkaa 5 näytetasolla.

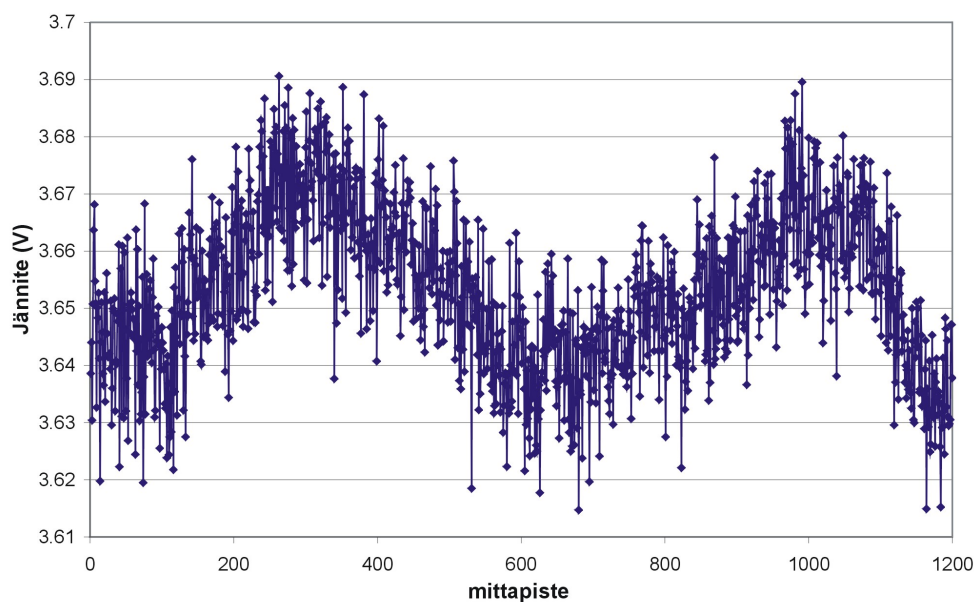
$$E = -915,7V_o^2 + 522,1V_o - 1,301 \quad (11)$$



Kuva 28: UV-detektorin ulostulojännite aallonpituudella 328 nm (näytealueen kohdassa 3).



Kuva 29: UV-detektorin ulostulojännite aallonpituudella 385 nm (näytealueen kohdassa 5).

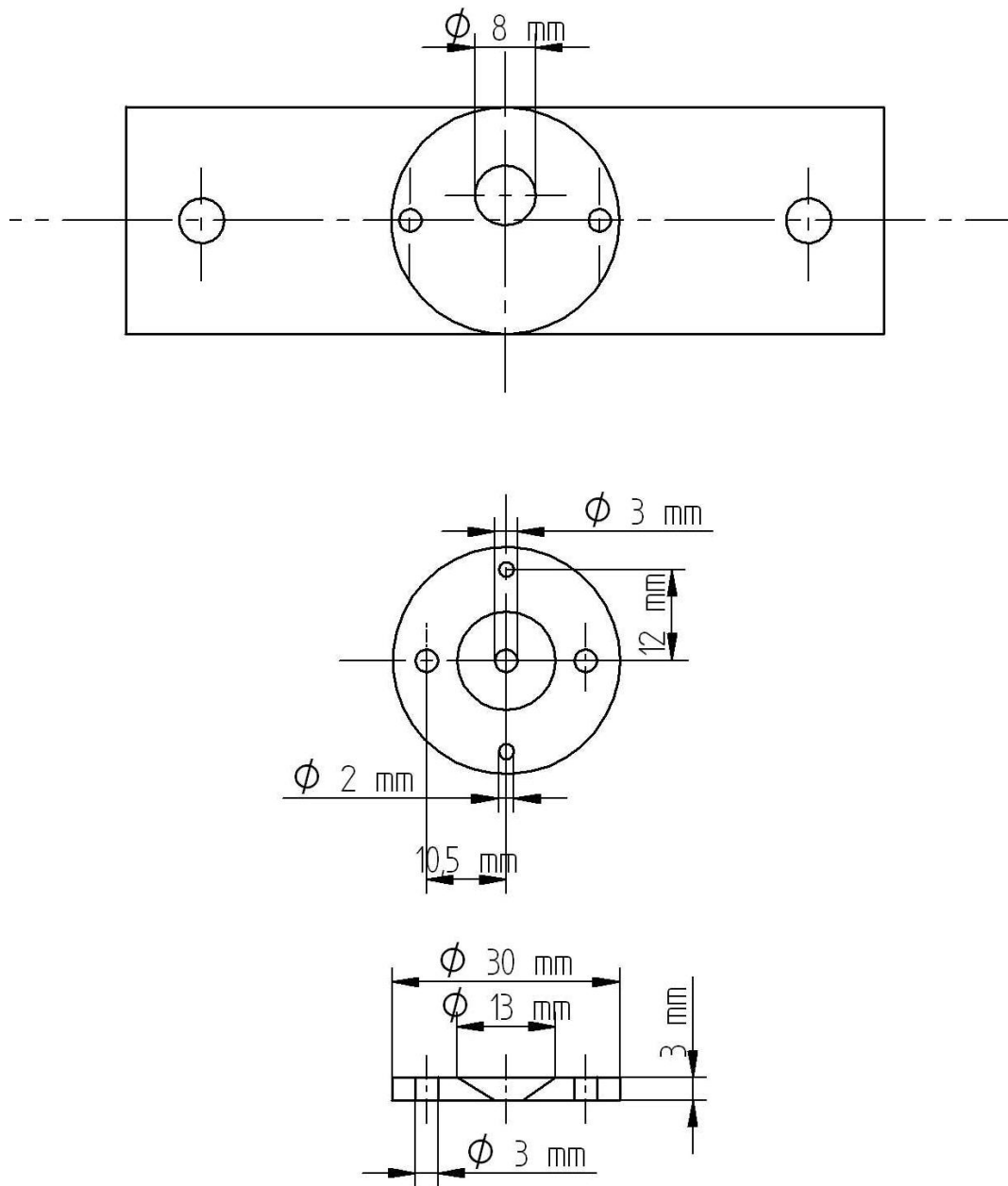
**B**

Kuva 30: UV-detektorin ulostulojännite kohdassa 4. Näytteenottoväli noin sekunti.

Taulukko 7: Kuvan 30 mittaustuloksista määritetyt tunnusluvut ja standardiepävarmuus.

|                         |          |
|-------------------------|----------|
| Keskiarvo               | 3,65 V   |
| Keskiarvon keskihajonta | 0,0141 V |
| standardiepävarmuus     | 0,00385  |

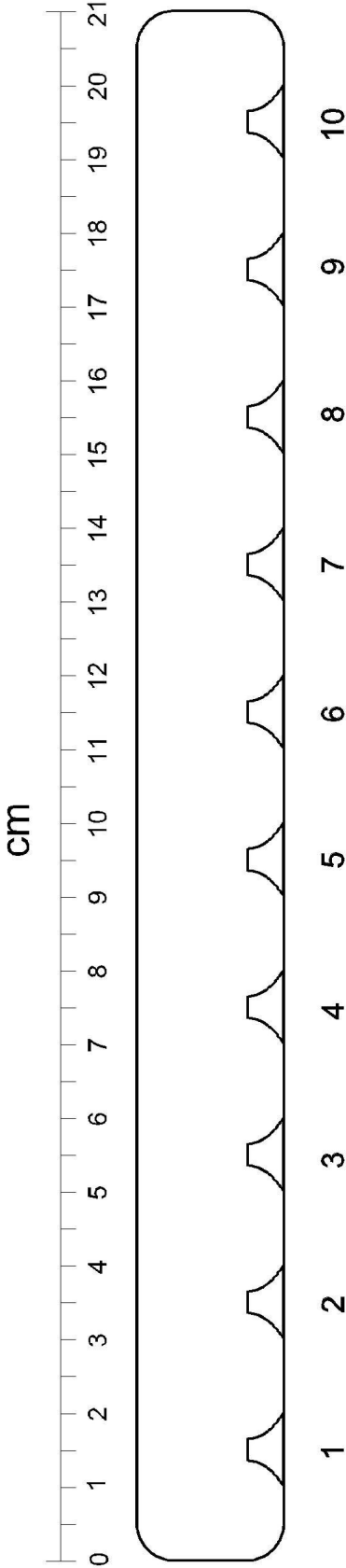
Kuva 31: UV-detektorin CAD-kuva edestä ja sivulta.



Kuva 32: UV-detektorin CAD-kuva takapuolelta sekä aperttuurin CAD-kuva etupuolelta ja sivulta.



Aallonpituus (nm):  $-0,003X^2 + 1,8881X + 232,52$   
X on etäisyys vasemmasta reunasta (mm)



| Paikka | Aallonpituus (nm) |
|--------|-------------------|
| 1      | 260               |
| 2      | 294               |
| 3      | 328               |
| 4      | 358               |
| 5      | 386               |
| 6      | 411               |
| 7      | 433               |
| 8      | 453               |
| 9      | 472               |
| 10     | 488               |

Kuva 33: Apukalvo näytteiden tutkintaan.